Beitrag zur Kenntnis

der Benzilsäure, der Pinakoline, des Biphenylbiphenylen- und Dibiphenylenäthens sowie des unsymmetrischen Biphenylbiphenylenäthans.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Carl Lonnes

aus Neuss.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Meinen lieben Eltern!

Die in den folgenden Blättern mitgeteilte Untersuchung zerfällt in sechs Hauptteile:

Seite

a. Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzilsäure 7
b. Die Konstitution der Pinakoline 58
c. Biphenylbiphenylen- und Dibiphenylenäthen . 99
d. Das unsymmetrische Biphenylbiphenylenäthan 102
e. Das Reduktionsprodukt $C_{26}H_{18}O$ aus Biphenylenketon 103
f. Das β-Triphenylpinakolin und Bemerkungen über den Verlauf der Reaktion zwischen Benzol, Chloral und Aluminiumchlorid . . . 104

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0074

a. Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzilsäure.

Trägt man in kaltgehaltene konzentrierte Schwefelsäure Benzilsäure resp. ihr Kaliumsalz ein, so entstehen, unter Wasserabspaltung und Kohlenoxydentwicklung, durch Vereinigung mehrerer Moleküle eine Reihe neuer Verbindungen und zwar zum Teil mit Eigenschaften, die ihre Reindarstellung und Analyse sehr erschweren.

Die Kondensation verläuft in einer bisher noch nicht beobachteten Weise und besitzen die erhaltenen Körper eine ganz ungewöhnliche Konstitution. So ist es erklärlich, dass Standke, Matz und Spiecker[1], die zur Ergründung der Constitution der entstehenden Verbindungen sowie des Reaktionsverlaufs ausgedehnte Untersuchungen unternommen haben, nicht zu einem befriedigenden Resultat gelangt sind. Die von diesen Forschern vorliegenden Ergebnisse waren zu einer annehmbaren Erklärung des Reaktionsverlaufs absolut ungenügend.

Sollte die jahrelange Arbeit nun nicht völlig vergeblich sein, so schien es geboten, die bisherigen Versuche einer genauen Nachprüfung zu unterziehen.

[1] Siehe deren Dissertationen.

Nach meiner Ansicht beruhte die Unsicherheit der Spekulationen grösstenteils auf den mangelhaften analytischen Daten.

Mein Hauptstreben musste deshalb von Anfang an darauf gerichtet sein, ein möglichst sicheres analytisches Material zu schaffen, um vor allem die Bruttoformeln der Körper — die einzig sichere Grundlage für Spekulationen — endgültig festzustellen. Es galt demnach die Anordnungen bei der Verbrennungsanalyse so zu treffen, dass sie genaue Ergebnisse verbürgten.

Ganz besonderen Wert legte ich auf die — leider häufig zu wenig gewürdigte — genaue Bestimmung des Wasserstoffs. Die von mir ermittelten Werte sind nach einem Verfahren erhalten, welches die bisher erhaltenen analytischen Ergebnisse an Genauigkeit und Sicherheit weit übertrifft. Eine genaue Beschreibung dieser Anordnung bei Verbrennungsanalysen soll demnächst veröffentlicht werden.

Die von mir angestellten Versuche haben für sämtliche, aus der Benzilsäure mit Schwefelsäure entstehenden und in Betracht kommenden Körper andere, von den bisherigen Annahmen abweichende, Bruttoformeln ergeben; damit sind die Spekulationen von Standke, Matz und Spiecker sowohl über den Verlauf der Kondensation wie auch über die Konstitution der betreffenden Verbindungen völlig hinfällig. Auf die Auslegungen der genannten Forscher näher einzugehen hätte deshalb wenig Zweck.

Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Benzilsäure unter 0° entstehen im Wesentlichen folgende Körper:

I.

eine Säure von der Zusammensetzung $C_{40}H_{30}O_4$.

3 Benzilsäure $3(C_{14}H_{12}O_3) = C_{40}H_{30}O_4 + 2\,CO + 3\,H_2O$.

II.

Biphenylbiphenylenbernsteinsäureanhydrid $C_{28}H_{18}O_3$.

2 Benzilsäure $= C_{28}H_{18}O_3 + 3\,H_2O$.

III.

eine amorphe Säure von der Zusammensetzung $C_{27}H_{20}O_3$.

2 Benzilsäure $= C_{27}H_{20}O_3 + CO + 2H_2O$;

Dieser Säure ist, besonders, wenn man mit 93—94 proz. Schwefelsäure arbeitet,

IV.

eine Säure beigemengt, deren Zusammensetzung noch nicht genau ermittelt ist;

V.

eine bis jetzt nicht näher untersuchte Sulfosäure; ihre farblose wässerige Lösung trocknet in der Wärme zu einem lebhaft roten Rückstand ein, der sich in Wasser ohne Farbe löst.

I. Säure $C_{40}H_{30}O_4$.

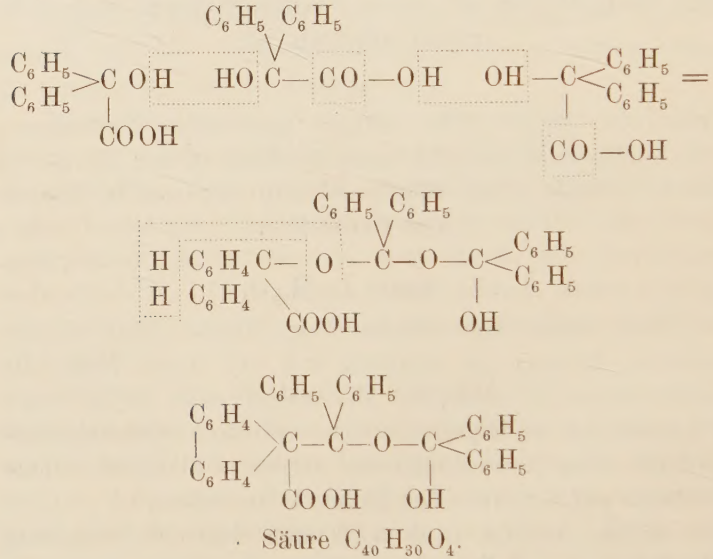
Der bisher beschrittene Weg, durch Abbau zu bekannten Körpern zu gelangen und auf diese Weise die Konstitution zu ermitteln, hat neben einer Reihe neuer Verbindungen zu Biphenylmethan und Biphenylenessigsäure geführt; diese Bruchstücke sind jedoch zu klein, um sichere Schlüsse auf den Bau des Moleküls zu ziehen.

Meiner Ansicht nach wird man durch Untersuchung der Derivate und Spaltungsprodukte der Säure überhaupt nicht zum Ziel gelangen, weil die Teile einer intensiveren Spaltung vielfache Auslegungen zulassen, eine geringere Spaltung aber zu unbekannten — weil aussergewöhnlich konstituierten — Körpern führen muss.

Wenn nicht der Abbau der Säure III oder IV Licht auf die Konstitution der Säure I wirft, so vermute ich, dass nur die Synthese den gewünschten Aufschluss geben wird.

Ich habe mich einstweilen damit begnügen müssen, die Zusammensetzung der Säure wie ihrer zahlreichen Derivate zu ermitteln und ihr Verhältnis zur Muttersubstanz festzustellen.

Von den vielen möglichen Formeln, welche über den Verlauf der Reaktionen genügende Rechenschaft geben, will ich nur eine anführen, die viel Wahrscheinlichkeit für sich hat; doch darf man nicht ausser Acht lassen, dass die Kondensation auch in der bei Säure III erwähnten Art erfolgt sein kann.

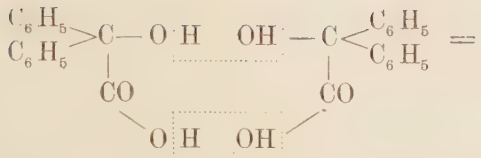


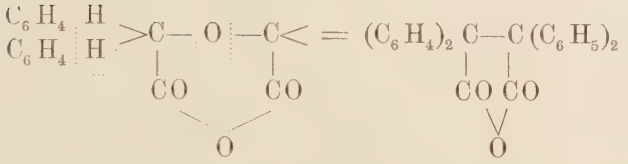
· Säure $C_{40}H_{30}O_4$.

II. Biphenylbiphenylenbernsteinsäureanhydrid.

Dieser Körper giebt sowohl mit alkoholischem wie mit wässigrem Kali eine Säure, die als Biphenylbiphenylenpropionsäure angesehen werden muss, da aus ihr leicht das bekannte Biphenylbiphenylenäthan und die Biphenylenessigsäure gewonnen werden kann.

Nimmt man für Biphenylbiphenylenäthan die Formel $(C_6H_4)2{=}CH{-}CH(C_6H_5)2$ als richtig an, so kann der der Körper II nach seinem Verhalten nur das Anhydrid der Biphenylbiphenylenbernsteinsäure sein. Die Entstehung aus Benzilsäure kann nur in folgender Weise erfolgt sein:





2 Benzilsäure $- 3H_2O = C_{28}H_{18}O_3$.

So merkwürdig auch die Abspaltung eines Äthersauerstoffatoms mit zwei Wasserstoffen aus zwei Benzolkernen erscheint, so muss sie doch so lange als richtig angenommen werden, bis vom Biphenylbiphenylenäthan eine andere Konstitution bewiesen wird.

III. Säure $C_{27}H_{20}O_3$.

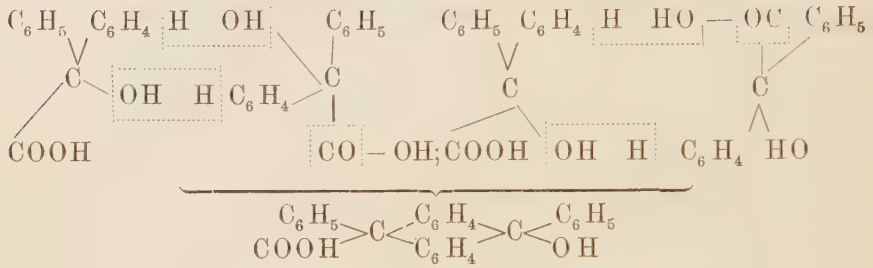
Aus dieser Säure wurde bei gelinder Reduktion mit Jodwasserstoffsäure eine mit der Biphenylbiphenylenpropionsäure isomere Säure $C_{27}H_{20}O_2$ erhalten, die aber von derselben in der Konstitution grundverschieden sein muss. Während die Biphenylbiphenylenpropionsäure unter Abspaltung von Kohlensäure das bei 217° schmelzende Biphenylbiphenylenäthan und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat das bei 226° schmelzende Äthen liefert, wird aus der isomeren, aus Säure III durch Reduktion erhaltenen, Säure $C_{27}H_{20}O_2$ durch Kohlensäureabspaltung ein bei 150° schmelzender mit Biphenylbiphenylenäthan isomerer Kohlenwasserstoff und bei der Oxydation ein Körper $C_{26}H_{18}O_2$ gebildet.

Die Kondensation der Benzilsäuremoleküle kann nicht in der bei II erwähnten Weise erfolgt sein, da die Säure III das Skelett nicht enthalten kann.

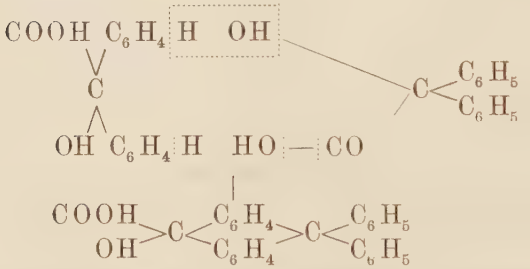
Es bleiben noch zwei Möglichkeiten:

1.

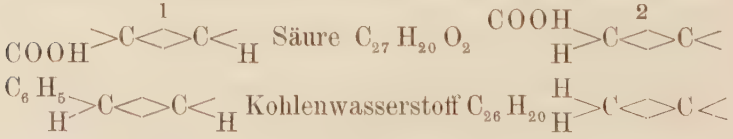
a) b)



2.



Danach müsste in beiden Fällen ein Anthracenderivat vorliegen und könnten die Abkömmlinge der Säure sein:



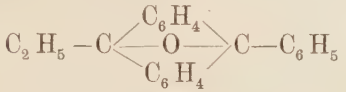
Säure $C_{27}H_{20}O_2$ Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$

Monoxyd $C_{26}H_{18}O$

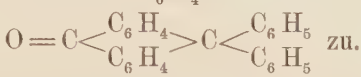
Nun hat Bayer[1] durch Kondensation von Phenyloxanthranol mit Benzol vermittelst konzentrierter Schwefel-

[1] Annal. d. Ch. 202. 65.

säure einen Körper $C_{26}H_{18}O$ dargestellt und eine nähere Untersuchung desselben in Aussicht gestellt, die aber leider bis jetzt nicht erfolgt ist. Diesem Körper kommt aller Berechnung nach eine der beiden Formeln



oder



zu.

Es sind dies dieselben Formeln, die oben für das Monoxyd aufgestellt wurden.

Auf die Abhandlung von Bayer werde ich später noch zurückkommen.

Ich habe nun versucht, auf synthetischem Wege zu Körpern obengezeichneter Konstitution zu gelangen. Durch Behandeln von Dibromanthracen mit Benzol und Aluminiumchlorid hoffte ich zum Diphenylanthracen, und aus diesem durch Reduktion zum Dihydrodiphenylanthracen zu gelangen, welch letzteres mit dem aus Säure $C_{27}H_{20}O_3$ erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ isomer und vielleicht identisch war.

Bei der Reaktion mit Aluminiumchlorid entstanden aber so unerquickliche Schmieren, dass aus ihnen bis jetzt nichts Brauchbares isoliert werden konnte.

Der Ansicht, dass die Säure III eine Anthracen-Konstitution besässe, scheint die Thatsache zu widersprechen, dass sie beim intensiven Behandeln mit Jodwasserstoffsäure Biphenylenessigsäure liefert.

Nach alledem kann für die Säure III eine Konstitutionsformel mit der nötigen Begründung nicht aufgestellt werden.

Säure IV.

Diese nur in geringer Menge unter bisher nicht genau bekannten Bedingungen entstehende Säure habe ich trotz

vieler Mühe nicht in so reiner Form darstellen können, dass es mir gelungen wäre, ihre Zusammensetzung sicher zu ermitteln. Jede Spekulation über ihren Bau und ihre Entstehung entbehrt daher einer sicheren Stütze.

Die sichere Ergründung der Konstitution der, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzilsäure entstehenden, Verbindungen sowie des Verlaufs der Kondensation muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Ich habe mich damit begnügen müssen, für die Konstitutionsbeweise eine sichere Grundlage geschaffen zu haben.

Darstellung der Benzilsäure.

Die zu den Versuchen notwendige Benzilsäure wurde nach dem Klingemannschen Verfahren, Kochen von Benzil mit alkoholischem Kali, gewonnen. Man erhält die Benzilsäure bequem; sie lässt sich durch Abscheiden des Kalisalzes aus wässriger Lösung mit Kalihydrat leicht reinigen.

Darstellung der Rohprodukte.

Nach Spiecker trägt man in die auf -5 bis -10° abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure benzilsaures Kalium unter Umrühren ein, lässt dann an einem kalten Orte bis zum Aufhören der Gasentwickelung (etwa 8—10 Tage) stehen. Da nun häufiger, trotz peinlicher Befolgung dieser Vorschrift, die Ausbeute an Rohprodukt eine schlechte war, so wurde versucht die günstigsten Bedingungen zu ermitteln. Es stellte sich dabei heraus, dass die Konzentration der Schwefelsäure von grossem Einfluss auf die Ausbeute ist. Nach vielen Versuchen hat sich folgende Anordnung als die zweckmässigste erwiesen.

In je 600 cc 93,5 — 94,5 prozentiger Schwefelsäure (Gehalt an H_2SO_4 durch genaues Titriren zu ermitteln), die sich in einem hohen etwa ein Liter fassenden emaillierten Topfe befinden, werden 50 g benzilsaures Kalium, und zwar feingepulvert, eingetragen. Während des Eintragens, welches in etwa ½ Stunde erfolgt, wird mit einem Wittschen Rührer gerührt und die Temperatur auf etwa — 5° gehalten. Als Thermometer benutzt man ein mit Alkohol gefülltes Instrument, dessen Nullpunkt etwa 20 cm über dem Alkoholgefäss liegt und so eine angenehme und gefahrlose Beobachtung der Temperatur ermöglicht. Durch Auflegen von durchbrochenen Glasscheiben schützt man sich gegen ein Verspritzen der Schwefelsäure.

Man lässt über Nacht womöglich in Eis stehen, verdünnt zuerst durch Eis, nachher durch kaltes Wasser bis zum 3fachen Volumen; die Flüssigkeit wird dann im Dampfbade bis eben zur Koagulierung (die bei etwa 80° eintritt) erhitzt, die violettgraue Masse abgesaugt, mit lauwarmem Wasser zur Entfernung der in schwefelsäurehaltigem Wasser unlöslichen Sulfosäuren gewaschen und auf porösem Thon getrocknet.

Verarbeitung des Rohproduktes.

Das aus je 100 g benzilsaurem Kalium gewonnene trockene Rohprodukt wird in etwa 300 cc warmen Benzols gelöst und die filtrirte Lösung mit etwa 150 cc warmen Wassers geschüttelt, um den letzten Rest Sulfosäure zu entfernen. Zur Benzollösung giebt man nun etwa 0,1 g Phenolphtalein, ein Liter Wasser und unter tüchtigem Schütteln 25 proc. Kalilauge bis zur Rotfärbung.

Nach mehreren Stunden ist die Flüssigkeit durch Abscheidung von feinen weissen Nadeln des Kaliumsalzes der Säure I breiartig, man saugt ab, wäscht das Kaliumsalz mit Wasser und Benzol. Die von der alkalischen Flüssigkeit getrennte Benzollösung giebt nach Abdestillieren des Benzols bis zu 30 cc auf Zusatz von 50 cc Alkohol eine bräunliche

sandige Abscheidung, die nach dem Waschen mit Alkohol und einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol das reine Biphenylbiphenylenbernsteinsäureanhydrid vorstellt.

Die alkalische Lösung enthält, neben wenig Sulfosäure und geringen Mengen der bisher noch wenig untersuchten Säure IV, vornehmlich die Säure III $C_{27}H_{20}O_3$, deren Reinigung schwieriger ist und später beschrieben wird.

Die Ausbeute ist sehr von der Konzentration der Schwefelsäure abhängig, wie aus folgender Tabelle ersichtlich.

Nr.	Konzentration der Schwefelsäure %	Temperatur während des Eintragens	Temperatur während des nachherigen Stehens.	Dauer des nachherigen Stehens in Std.	Ausbeute an Rohprodukten in g aus je 100 g benzils. Kali (Kalisalz) I.	II.	III.	IV.	
9.	90,2	± 0 C. — 2°	+ 18	15 Std.	1	2,6	} 23	} 2	
10.	92,4	— 3 C. + 2°	+ 10	6 „	10,5	5,7			
11.	93,3	— 4 C. + 1°	+ 15	18 „	20	6	62	6	
12.	„	— 8 C. — 3°	± 0 C. + 15°	17 „	22,2	6,2	} 30	} 1	
13.	94,5	„	± 0	5 „	16	4,2			
14.	„	„	„	20 „	17	6,7			
8.	95,0	„	„	30 „	17,6	6,5	?	?	
1.	?	— 11 C. — 3°	+ 10	4 Tage	0	0	0	?	nur Sulfosäuren
2.	?	„	?	?	2,5	0	7	?	
3.	?	— 5°	+ 15°	4 Tage	20	0,3	4	?	

Am meisten empfehlenswert dürfte folglich die Anwendung 93—94 % Schwefelsäure sein.

I. Säure $C_{40}H_{30}O_4$.

Diese Säure, die Matz und Spiecker irrtümlich für Diphenylenglykolsäurediphenylmethylenäther hielten, lässt sich, wie erwähnt, aus dem Rohprodukt als Kalisalz gewinnen. Löst man das Kalisalz in Benzol-Alkohol auf

und schüttelt die Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser, so scheidet sich die Säure bald in feinen weissen Blättchen ab. Es kostet viele Mühe, sie zu reinigen, da sie sich aus den meisten Lösungsmitteln harzig abscheidet. In diesem Zustande zeigt sie andere Löslichkeit wie im krystallisierten, und Matz und Spiecker glaubten ein Gemenge von Oxysäure mit Lakton und Laktid vor sich zu haben. Durch den schon oben erwähnten Kunstgriff, die Säure in Benzol-Alkohol zu lösen und dieser Lösung durch Schütteln mit Wasser den Alkohol zu entziehen, erhält man sie in reinem Zustande. Diese reine Säure scheidet sich, in Aceton gelöst, in durchsichtigen, bald verwitternden Krystallen aus; doch fällt sie häufig auch ölig aus; sie schmilzt unscharf und zwar unter Zersetzung zwischen 208—215°, wobei die Art des Erhitzens auf den Schmelzpunkt einwirkt. Die alkoholische Lösung reagiert auf Lakmuspapier (natürlich nach Verdunsten des Alkohols) sauer, und mit Phenolphtalein versetzt wird eine erhebliche Menge Kalilauge verbraucht, ehe Rotfärbung eintritt, so dass sich auf diese Weise ihr Äquivalent bestimmen lässt. Der Körper kann also kein Äther, wie bisher angenommen wurde, sein.

Es ist bemerkenswert, dass wie die von Matz und Spiecker ausgeführten Analysen schlecht zu der von ihnen angenommenen Formel $C_{27}H_{18}O_3$ stimmen; dies gilt besonders für den Wasserstoff.

Analysen nach:

	Matz (Mittel)	Spiecker (Mittel)	Ber. $C_{27}H_{18}O_3$.
Proz. C.	83,14	82,67	83,07
„ H.	5,21	5,40	4,61.

Die auf das sorgfältigste gereinigte Substanz ergab mir bei der

Analyse 1)	0,1946 g	gab	0,5966	Co_2	und	0,0922	H_2O
2)	0,18648 „	„	0,5722	„	„	0,0890	„
3)	0,25129 „	„	0,7685	„	„	0,1189	„

Ber. f. $C_{40}H_{30}O_4$		Gefunden:		
Proz. C	83,62	1) 83,60	2) 83,67	3) 83,41
„ H	5,23	5,26	5,28	5,25

Aequivalent. 0,5077 g des aus Aceton krystallisierten Produktes in neutralem Alkohol gelöst, mit Phenolphtalein versetzt und mit Kalilösung titriert; verbraucht 8,92 cc $^1/_{10}$ Normal KOH, entsprechend einem Aequiv. 569,3; berechnet $C_{40}H_{30}O_4 = 572,6$.

Molekulargewichtsbestimmung. Durch Siedepunktserhöhung einer Acetonlösung ergab sich das Molekulargewicht zu 614. Aceton 50,0 g; Konstante 16.7.

bei 0,532 g Substanz = 1,06 % Lös. 0.028° Erh. = M. G. 635
„ 1,074 „ „ = 2,15 „ „ 0,058 „ = „ „ 619
„ 2,511 „ „ 5,52 „ „ 0,150 „ = „ „ 614

berechnet für $C_{40}H_{30}O_4 = 572,6$.

Spiecker hatte das Molekulargewicht zu 737 gefunden (Nitrolbenzol-Gefrierpunktserniedrigung), dabei aber ausser Acht gelassen, dass hydroxyl- und carboxylhaltige Körper in Benzol und Nitrobenzol ein zu hohes Molekulargewicht finden lassen[1].

Nach Matz und Spiecker geht der Körper durch Einwirkung von Basen in Salze über; doch soll aus diesen durch Säure nicht die ursprüngliche Substanz, sondern eine Oxysäure abgeschieden werden, die in Lösungsmitteln wieder sehr schnell in das Lakton oder Laktid (so nennen sie den Körper I) übergeht. Matz giebt eine Reihe Analysen der vermeintlichen Oxysäure an, die aber zur Annahme der beigesetzten Formel $C_{27}H_{20}O_4$ nicht berechtigen, da sie von den für das fragliche Laktid (Säure I $C_{40}H_{30}O_4$) gefundenen Zahlen kaum abweichen. Mittel von 6 Analysen nach Matz % C 82,50 % H = 5,33.

[1] Berl. Ber. 26. 1408.

Um diese Frage endgültig zu entscheiden, habe ich aus dem reinsten Kalisalz die Säure abgeschieden und analysiert. Die bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknete Substanz verlor bei 100° im Vakuum 0,4 %; der Rückstand gab bei der Verbrennung 83,05 % C und 5,20 % H. Die Säure zeigt also, von einem geringen, durch einen kleinen Gehalt an Asche hervorgerufenen Mindergehalt an Kohlenstoff abgesehen, dieselbe Zusammensetzung wie die Säure $C_{40}H_{30}O_4$.

Das Kalisalz der Säure I.

Die Lösung der Säure in Benzol-Alkohol liefert beim Schütteln mit einer wässrigen Kalilösung das in feinen weissen Nadeln krystallisierende Kalisalz, welches aus Methylalkohol, in welchem es leicht löslich ist, in kompakten Krystallen erhalten werden kann. Mit heissem Wasser giebt das Salz eine scheinbare Lösung, die beim Erkalten gelatiniert. Da dieselbe Phenolphtalein nicht rötet, so wird das Salz durch Wasser nicht zersetzt und ist die Angabe von Spiecker, dass das Salz beim Waschen mit Wasser Alkali abgebe, mithin unrichtig. Spiecker versucht dadurch den für seine Formel zu niedrig gefundenen Gehalt des Kalisalzes an Kalium zu erklären; Formel $C_{27}H_{19}O_4Ka$ verlangt nach Spiecker 8,74 % Kalium.

In Übereinstimmung mit dem oben für die Säure gefundenen Äquivalent 569 ergab die Bestimmung des Kaliums einen Gehalt von 6,20 %; 1,000 g Kalisalz, aus Methylalkohol krystallisiert, gab, in Alkohol gelöst, auf Zusatz von Platinchlorid einen Niederschlag von 0,3865 g K_2PtCl_6 = 6,20 % Ka:

berechnet $C_{40}H_{26}KO_4$ = 6,37 % Kalium und
$C_{40}H_{26}KO_5 + H_{20}$ = 6,20 „ „

Nach einer, der Schwerverbrennlichkeit wegen, ungenauen Verbrennung scheint das Salz mit einem Molekül Wasser

vorzuliegen; jedoch wurde dies der geringen Wichtigkeit wegen nicht sicher festgestellt.

Zur Bestätigung der für die Säure aufgestellten Bruttoformel wurde auch

das Silbersalz $C_{40}H_{20}AgO_4$

dargestellt und analysiert.

Dieses Silbersalz wie auch viele andere sind in Benzol löslich und werden aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Auf diese Weise gelingt die häufig so schwierige Reindarstellung der Silbersalze sehr leicht. Auch habe ich gefunden, dass die häufig behauptete Lichtempfindlichkeit den reinen Präparaten selten zukommt; durch einen kleinen Überschuss an Alkali erhalten die Silbersalze meist ihre Lichtempfindlichkeit.

In Benzol oder Äther lösliche Silbersalze lassen sich auf folgende Weise rein darstellen.

Die alkoholische Lösung der Säure wird nach Zugabe von Phenolphtalein mit alkoholischer Kalilösung neutralisiert, die mit Wasser verdünnte Lösung mit überschüssiger Silbernitratlösung zersetzt und durch Schütteln mit nicht zu viel Benzol resp. Äther das Silbersalz in Lösung gebracht; diese Benzol- resp. Ätherlösung wird verschiedene Male mit Wasser gewaschen und dann durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol das Silbersalz fraktioniert gefällt, wobei die färbenden Substanzen meist mit der ersten Fällung weggeschafft werden. Die bei irgend reinen Verbindungen pulverigen Niederschläge lassen sich leicht abfiltrieren und mit Alkohol auswaschen.

Das auf diese Weise aus Säure I. dargestellte Silbersalz gab bei der Analyse:

1) 0,20652 der bei 95° im Vakuum getrockneten Subst. gab: 0,5330 CO_2; 0,0807 H_2O und 0,03295 Ag.

2) 0,2538 der bei 95° im Vakuum getrockneten Subst. gab: 0,6533 CO_2; 0,0980 H_2O und 0,04045 Ag.

Ber. f. $C_{40}H_{29}AgO_4$	Gefunden:	
Proz. C = 70,48	1) 70,32	2) 70,21
„ H = 4,26	4,34	4,29
„ Ag = 15,89	15,95	15,94

Der Methylester wird durch Umsetzen des Kalisalzes in siedender alkoholischer Lösung mit Jodmethyl erhalten. Bei der Analyse des bei 208 bis 209° schmelzenden Krystallpulvers ergab: 0,1637 g 0,4997 CO_2; 0,0807 H_2O; 0,00044 Asche.

Ber. f. $C_{41}H_{32}O_4$	Gefunden:
Proz. C 83,67	83,24
„ H 5,45	5,47
	0,3 % Asche.

Die Lösung des Körpers in Alkohol reagiert neutral.

Bei späteren Versuchen den Ester wenn möglich aschefrei darzustellen, erhielt ich ihn immer ölig.

Trioxyd $C_{39}H_{28}O_3$.

Das nach der Vorschrift von Spiecker — Lösen des Kalisalzes in Eisessig und Zusatz einer kalten Auflösung von Chromsäure in Eisessig — in guter Ausbeute in goldglänzenden Blättchen gewonnene Oxydationsprodukt schmilzt im reinsten Zustande bei 205,5—206,5°. Aus der Analyse ergiebt sich die Formel $C_{39}H_{28}O_3$.

Analyse:

0,19254 g gaben 0,6071 CO_2 und 0,0910 H_2O.

Ber. f. $C_{39}H_{28}O_3$	Gefunden:
Proz. C = 85,96	85,97
„ H = 5,16;	5,25.

In Übereinstimmung hiermit stehen die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung. Gefunden wurde aus der Siedepunktserhöhung (0,123°) einer (3,56 %) Acetonlösung 484; berechnet 543. Spiecker, der für den Körper die von Matz angegebene falsche Formel ($C_{26}H_{18}O_2$), welche 86,18 % C und 4,97 % H verlangt, annahm, fand durch Gefrierpunktserniedrigung einer Benzollösung

528, einer Nitrobenzollösung 472; auch diese Zahlen bestätigen die von mir angegebene Formel.

Aus Eisessig, Alkohol, Benzol krystallisiert das Trioxyd in prachtvollen, goldglänzenden Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe lösen. Nach Spiecker ist Anilin, alkoholisches Ammoniak und Kali, Natriumbisulfit und Acetylchlorid darauf ohne Wirkung. Der gegen Oxydationsmittel sehr beständige Körper wird bei starker Reduktion mit Jodwasserstoffsäure glatt in Biphenyl- und Biphenylenmethan gespalten. Beim Kochen seiner Eisessiglösung mit Jodwasserstoff konnte ich fast quantitativ

das Monoxyd $C_{39}H_{28}O$

gewinnen, welches bei 202—203° schmilzt, schwerer löslich wie das Trioxyd aber wie dieses gelb gefärbt ist.

20,5 g Trioxyd in 600 cc Eisessig gelöst, zur siedenden Flüssigkeit 60 cc Jodwasserstoffsäure (1,68 spez. Gew.) zugegeben und $^1/_4$ Stunde zum Sieden erhitzt.

Fast sofort schied sich Jod und nach einigen Minuten auch Krystalle aus. Nach Verdünnen mit 100 cc Wasser zwei Stunden stehen lassen, die dann abgeschiedenen schwefelgelben Krystalle abfiltriert und mit Alkohol gewaschen; erhalten 18,7 g (theoretische Menge 19,3 g) trockner Krystalle, die mit konz. Schwefelsäure sich nicht mehr färben. Aus Benzol-Alkohol mehrmals umkrystallisiert, zeigte die Substanz den konstanten Smp. 202—203°. Besonders schön — in flächenreichen Prismen — krystallisiert es aus Essigester. Im Vakuum lässt es sich unzersetzt destillieren.

Analyse: 0,25989 gab 0,8693 CO_2 und 0,1293 H_2O.

Ber. f. $C_{39}H_{28}O$	Gefunden:
Proz. C = 91,37	91,23
„ H = 5,47	5,52

Molekulargewicht durch Siedepunktserhöhung (0,247°) einer (4,96 proz.) Benzollösung zu 535 ermittelt; berechnet $C_{39}H_{28}O = 511$.

Gegen Anilin, alkoholisches Ammoniak und Kali, Acetylchorid, Essigsäureanhydrid erweist es sich ebenso beständig wie das Trioxyd. In dieses wird es durch Oxydation mit Chromsäure wieder zurückverwandelt. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin scheint sich eine stickstoffhaltige Verbindung zu bilden. Bei durchgreifender Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bildet sich Biphenyl- und Biphenylenmethan. Erhitzt man dagegen die Lösung des Monoxyds in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure längere Zeit zum Sieden, so gelangt man zum

Kohlenwasserstoff $C_{39}H_{30}$.

5 g Monoxyd in 50 cc Eisessig gelöst, mit 10 cc rauchender Jodwasserstoffsäure unter 6 cm Quecksilberdruck 2½ Stunden zum Sieden erhitzt, nach Verdünnen mit Wasser von der Abscheidung durch Filtration getrennt, mit Alkohol gewaschen; erhalten 4,2 g fast weisser Nadeln vom Smp. 201—2,5°. Aus Benzol-Alkohol und nachher aus Benzol-Essigäther krystallisiert wurden 3,8 g weisser, zu Rosetten vereinigter Nadeln vom Smp. 204—205° gewonnen.

Analyse:

0,18635 g der reinsten Substanz gab: 0,6414 CO_2 und 0,1017 H_2O.

Ber. f. $C_{39}H_{30}$	Gefunden:
Proz. C 93,96	93,88
„ H 6,04	6,06.

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung (0,0765°) einer (2,44 proz.) Benzollösung zu 502 ermittelt, berechnet $C_{39}H_{30} = 497$.

Derselbe Kohlenwasserstoff kann auch aus der später erwähnten, durch Reduktion aus Säure I gewonnenen, Säure $C_{40}H_{30}O_2$ durch Abspalten von Kohlensäureanhydrid (Erhitzen für sich) gewonnen werden.

Ich habe versucht, den Kohlenwasserstoff durch vorsichtige Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bis zu einem Kohlenwasserstoffe mit 26 Kohlenstoffatomen zu spalten, um durch Vergleich mit den bekannten Kohlenwasserstoffen

C_{26} . . . einen Schluss auf seine Konstitution zu ziehen. Der Kohlenwasserstoff wurde jedoch zum Teil unverändert, zum Teil völlig gespalten zurückerhalten.

Während bei starker Reduktion der Eisessiglösung des Monoxyds mit Zinkstaub der Kohlenwasserstoff entsteht, lassen sich bei vorsichtiger Reduktion

zwei isomere Körper $C_{39}H_{30}O$

wenn auch erst mit grosser Mühe herausarbeiten. Der leichter in Benzol-Alkohol lösliche schmilzt bei 186°; der schwerer lösliche bei etwa 226°.

Analyse:

0,16201 g der bei 186° schmelzenden Verbindung gab 0,5407 CO_2 und 0,0859 H_2O.

Ber. f. $C_{39}H_{30}O$	Gefunden:
Proz. C = 91,03	91,04
„ H = 5,85	5,88

Spiecker, der beide Körper analysiert hat, fand bei der Verbrennung der hochschmelzenden Verbindung im Mittel 90,9 % C und 5,85 % H; der Körper dürfte also mit dem bei 186° schmelzenden isomer sein. Zu der von ihm aufgestellten Formel $C_{26}H_{20}O$, die 89,65 % C und 5,76 % C verlangt, passen auch seine Analysen sehr schlecht.

Säure $C_{40}H_{30}O_2$.

Während Matz und Spiecker bei durchgreifender Reduktion der Säure I Biphenylmethan und Biphenylenessigsäure erhielten, konnte ich durch gelinde Reduktion zu einer Säure $C_{40}H_{30}O_2$ gelangen. Erhitzt man das Kalisalz der Säure I, in Eisessig gelöst, mit Jodwasserstoffsäure, so scheidet sich sofort Jod aus; jedoch erhielt Spiecker das Reduktionsprodukt als harzige, zur näheren Untersuchung nicht einladende Masse. Es ist mir gelungen, zu einer krystallisierten Säure zu gelangen.

1. 11 g rohes Kalisalz der Säure I in 100 cc Eisessig gelöst, mit 20 cc 54 proz. Jodwasserstoffsäure zehn Minuten zum Sieden erhitzt, nach Abkühlen in kaltes Wasser gegossen, vom pulverigen Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat enthielt 7,1 g freies Jod, entsprechend 0,455 abgespaltenem Sauerstoff. Für $C_{40} H_{31} KO_5 - 2O$ berechnet sich 0,554 g Sauerstoff auf je 11 g Kalisalz.

Nach einigen vergeblichen Versuchen, die erhaltene Säure in krystallisiertem Zustande zu gewinnen, wurde ihre Reindarstellung in folgender Weise ermöglicht. Die Säure wurde mit Benzol-Alkohol, in dem sie sich leicht löste, aufgenommen, mit Wasser geschüttelt; am andern Tage waren hübsche, fast weisse bei 240° schmelzende Krystalle abgeschieden.

2. Bei einem zweiten Versuch wurde 20 Minuten zum Sieden erhitzt; abgeschiedenes Jod gleich 7,7 g, entsprechend 0,484 g abgespaltenem Sauerstoff.

Die gewonnene Säure löste sich, abweichend von der in Versuch 1 erhaltenen, in Benzol-Alkohol nur langsam. Diese Lösung gab, mit Wasser geschüttelt, bald ein mikrokrystallinisches weisses Pulver im Gewichte von 8,9 g vom Smp. 237—8°.

3. Als der Versuch wiederholt wurde mit dem Unterschiede, dass 40 Minuten lang erhitzt wurde, waren für 10 g Kalisalz 7,9 Jod, entsprechend 0,49 g Sauerstoff, ausgeschieden; die erhaltene Säure löste sich jedoch in Benzol-Alkohol so schwer, dass Xylol-Alkohol als Lösungsmittel angewandt werden musste.

Beim Schütteln der Lösung mit Wasser wurden 6,2 g fast weisser Säure gewonnen.

Bei Versuch 1 ist 82 %, bei 2 87 % und bei 3 98 % der theoretischen Sauerstoffmenge abgeschieden worden.

Die weitere Untersuchung der Säure geschah mit der beim 2. Versuch erhaltenen.

Die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Säure enthält Krystallbenzol; eine Probe gab beim schwachen

Erhitzen Benzol ab (mit russender Flamme brennend). Bei 80° im Vakuum getrocknet, betrug der Verlust der Säure 23,2 %, beim weiteren Erhitzen auf 108° verlor sie noch 1,2 %; berechnet $C_{40}H_{30}O_2 + 2$ Benzol = 22,4 % Benzol.

Verhalten der Säure $C_{40}H_{30}O_2$ zu Lösungsmitteln.

Während die durch kurzes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure erhaltene Substanz sich in Alkohol, Aceton, Eisessig und sogar in Benzol leicht löst, wird die einmal krystallinische Säure von diesen Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen. In den krystallinischen Zustand geht die Säure durch längeres Erhitzen ihrer Lösungen über.

1. Verhalten zu Aceton.

Als 0,3 g der aus Benzol-Alkohol-Wasser zweimal gereinigten Säure in 6 cc kaltem Aceton gelöst wurde, trübte sich die zuerst klare Lösung innerhalb einiger Sekunden. Nach etwa zehn Minuten war der grösste Teil der Substanz abgeschieden; die einmal abgeschiedene Säure löste sich auch in siedendem Aceton nur wenig.

2. Verhalten zu Alkohol.

Eine grössere Menge der Säure, in kaltem Alkohol gelöst; nach einer halben Stunde war fast die ganze Säure als weisses krystallinisches Pulver abgeschieden; dies bei etwa 50° fünf Minuten lang getrocknet. Der Smp. dieser Substanz war 241 — 243° unter Gasentwicklung.

α) 0,143 g dieser Säure bei 130° getrocknet (Aussehen nicht verändert) verlor 7,97 %; berechnet für $C_{40}H_{30}O_2 + C_2H_6O$ = 7,85 % C_2H_6O.

Aequivalent:

Die rückständige bei 130° getrocknete Säure gab, mit Kalilösung titriert, die Aequivalentzahl 545,2 (gebraucht 0,748 cc Normal KOH); berechnet für $C_{40}H_{30}O_2$ = 540,7.

Analyse:

0,1948 g verloren beim Trocknen im Vakuum bei 80° 0,0009, beim weiteren Erhitzen auf 130° war der Verlust noch 0,01487 = 7,90 %. Der Krystallalkohol entweicht selbst im Vakuum erst über 80°.

Der Rückstand (0,17904) gab 0,5817 CO_2 und 0,0904 H_2O.

Ber. f. $C_{40}H_{30}O_2$	Gefunden:
Proz. C 88,55	88,59
„ H 5,55	5,60

Verhalten der Säure $C_{40}H_{30}O_2$ beim Erhitzen.

0,65 der bei 130° getrockneten Säure im Metallbade erhitzt; bei etwa 240—250° trat Schmelzen und Kohlensäureabspaltung ein, letztere ist bei etwa 280° beendet[1]. Der Rückstand im Vakuum destilliert; aus dem hellgelben erstarrenden Destillat konnte durch Krystallisieren aus Benzol-Alkohol 0,4 g Kohlenwasserstoff $C_{39}H_{30}$ vom Smp. 203—204° gewonnen werden.

Körper $C_{39}H_{30}O_2$.

Wird das Kalisalz der Säure I in einem indifferenten Lösungsmittel, Benzol oder Alkohol, längere Zeit auf 140 bis 150° erhitzt, so entsteht neben kohlensaurem Kali ein indifferenter bei 220—221° schmelzender Körper, der, nach Matz $(C_{17}H_{13}O)n$, nach Spiecker $C_{53}H_{36}O_3$, bei starker Reduktion mit Jodwasserstoffsäure Biphenyl- und Biphenylenmethan liefert. Um die Bruttoformel festzustellen, habe ich den Körper zunächst in möglichster Reinheit dargestellt und analysiert. Darnach entspricht er der Formel $C_{39}H_{30}O_2$; er ist also aus der Säure I unter CO_2verlust entstanden.

Analyse:

1. 0,20250 der bei 135° getr. Subst. gab 0,6544 CO_2; 0,1041 H_2O.
2. 0,21616 der bei 120° getr. Subst. gab 0,6993 CO_2 und 0,1113 H_2O.

[1] Der im Barytwasser entstandene Niederschlag löst sich in Salzsäure unter Gasentwicklung auf.

Ber. f. $C_{39}H_{30}O_2$	Gefunden:	
Proz. C. 88,29	1. 88,14	2. 88,23
„ H. 5,67	5,70	5,71

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung (0,0915°) einer (2,76%) Acetonlösung zu 504 gefunden, berechnet für $C_{39}H_{30}O_2 = 529$.

Um in die Konstitution dieses Körpers und dadurch auch in die der Säure I einen Einblick zu erlangen, habe ich untersucht, in welcher Form der Sauerstoff vorhanden war.

Zu diesem Zwecke wurde der Körper sowohl mit Essigsäure- wie mit Benzoesäureanhydrid erhitzt, doch konnten die entstehenden Produkte, weil amorph, nicht in so reiner Form gewonnen werden, dass durch Analyse das Vorliegen einer wasserärmeren Verbindung mit Sicherheit geschlossen werden konnte.

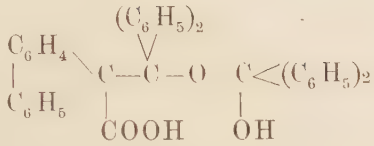
Die mit Essigsäureanhydrid gewonnene, aus der Aceton-Alkohollösung durch Wasser fraktioniert gefällte Substanz gab bei der Analyse 88.84% C und 5,76% H, während für Äther $C_{78}H_{58}O_3$ $[(C_{39}H_{40}O_2)2 - H_2O]$ sich 89,83 % berechnet. Darum glaubte ich durch Bestimmung der Molekulargrösse einen besseren Beweis bringen zu können.

Das Molekulargewicht durch Siedepunktserhöhung (0,039°) für eine (1,80%) Acetonlösung ergab sich zu 771; berechnet für $C_{78}H_{58}O_3 = 1040$.

Das Molekulargewicht der mit Benzoesäureanhydrid gewonnenen Substanz wurde durch Siedepunktserhöhung (0,046°) einer (2,10%) Acetonlösung zu sogar 2100 ermittelt.

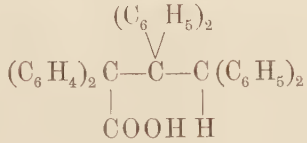
Diese, wenn auch schlechten, Zahlen sprechen für eine Vergrösserung des Moleküls und erlauben wohl, da letztere durch wasserabspaltende Mittel hervorgerufen, einen Schluss auf die Anwesenheit von Hydroxylgruppen.

Bei Annahme der in der Einleitung erwähnten Konstitutionsformel:

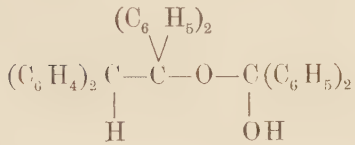


für Säure I.

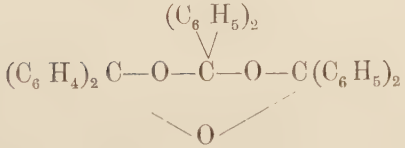
kämen für die Derivate dann die folgenden in Betracht:



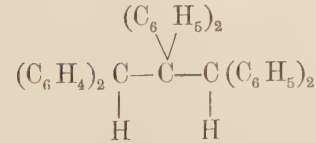
Säure $C_{40}H_{30}O_2$.



Körper $C_{39}H_{30}O_2$.



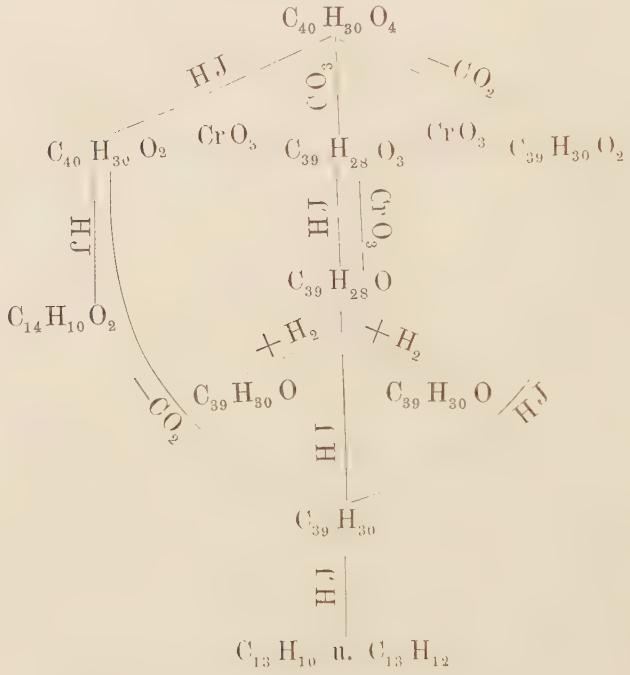
Trioxyd $C_{39}H_{28}O_3$.



Kohlenwasserstoff $C_{39}H_{30}$

u. s. w.

Das Verhältnis der Derivate zur Muttersubstanz lässt sich durch folgendes Schema wiedergeben:



II.

Biphenylbiphenylenbernsteinsäureanhydrid.

2 Benzilsäure = $3\,H_2O + C_{28}H_{18}O_3$.

Diese Verbindung, die sich durch ihr grosses Krystallisationsvermögen auszeichnet, ist von Standtke, Matz und Spiecker nicht weniger als 13 mal analysiert worden, ohne dass ihre Bruttoformel richtig erkannt worden ist. An diesem Beispiel zeigt sich hinlänglich die Unzuverlässigkeit der bisherigen Verbrennungmethoden.

Nach Standtke entspricht die Substanz der Formel

$(C_{21}H_{13}O_2)n$; nach Matz der Formel $(C_{27}H_{18}O_3)n$, er hielt sie für isomer mit dem sog. Laktid(Säure I); Spiecker endlich hält die Formel $C_{54}H_{34}O_6$ für die richtigste, auch er glaubte, dass der Körper eine ähnliche Konstitution besitzt, wie die von mir als Säure $C_{40}H_{30}O_4$ nachgewiesene Substanz I.

Zwei Verbrennungen der auf das sorgfältigste gereinigten Substanz ergaben mir auf die Formel $C_{28}H_{18}O_3$ genau stimmende Werte.

Analyse:

1. 0,25184 gab 0,7709 CO_2 und 0,1020 H_2O
2. 0,23408 „ 0,7165 „ „ 0,0949 „

Ber. f. $C_{28}H_{18}O_3$	Gefunden:	
Proz. C 83,57	1. 83,48	2. 83,48
„ H 4,49	4,49	4,50

In Übereinstimmung mit der Analyse wurde das Molekulargewicht durch Siedepunktserhöhung (0,062°) einer (1,38%) Acetonlösung zu 372 ermittelt, während bei Benzol als Lösungsmittel zu hohe Zahlen gefunden wurden; (450 nach Beckmann, 601 nach Raoult), berechnet $C_{28}H_{18}O_3 = 401$.

Beim Erhitzen der Substanz mit Jodwasserstoffsäure soll nach Matz Biphenyl- und Biphenylenessigsäure entstehen und beim Erhitzen mit alkoholischem Kali eine neue krystallisierbare Säure, die er für $C_{28}H_{12}O_2$, für einen Abkömmling des Triphenylmethans hielt.

Von Spiecker wurde die Säure richtig als Biphenylbiphenylenpropionsäure erkannt; da aber die von ihm vorliegenden Analysen zur Formel nicht genügend stimmen, so wurde eine weitere Reinigung der Säure versucht und dabei darauf geachtet, ob nicht eine Mischung von etwa $(C_6H_4)2C-(COOH)-CH(C_6H_5)2$ und $(C_6H_4)2CH-C(COOH)(C_6H_5)2$ vorlag. Beim freiwilligen Verdunsten in offener Schale setzten sich aus der Lösung von 3g Säure in Benzol-Alkohol die braunen harzigen

Verunreinigungen am oberen Rande ab und liessen sich leicht entfernen. Die rückständige weisse Säure wurde aus Äther-Petroläther, dann noch aus Alkohol-Wasser krystallisiert; sie wurde in weissen schillernden bei 239—240° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen erhalten.

Analyse:

0,20070 der bei 110° getr. Substanz gab 0,6338 CO_2 und 0,0969 H_2O.

Ber. f. $C_{27}H_{20}O_2$	Gefunden:
Proz. C = 86,17	86,12
„ H = 5,33;	5,35.

Spiecker fand im Mittel 85,78 % C und 5,40 % H. Da er glaubt, dass auch der Alkohol bei der Entstehung der Säure eine Rolle spielt, so habe ich zum Überfluss die Säure auch mit wässerigem Kali darzustellen versucht. 1 g des Körpers II mit einer Lösung von 2,5 g KOH in 10 cc Wasser 10 Stunden lang auf 150° erhitzt; es konnten 0,8 g roher bei 227—233° schmelzender Säure herausgearbeitet werden, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser den Smp. 236—237° zeigten und bei der Analyse 85,67 % C und 5,43 % H ergaben.

Die Entstehung der Propionsäure aus dem Bernsteinsäureanhydrid wird durch folgende Auslegung erklärt. Aus dem Anhydrid bildet sich zuerst die Biphenylbiphenylenbernsteinsäure, diese giebt dann unter Kohlensäureabspaltung die Propionsäure. In der That haben die späteren Versuche, die Bernsteinsäure zu isolieren, gezeigt, dass diese Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen mit alkoholischem Kali bei einer 70° übersteigenden Temperatur bereits sich vollzieht.

Wurde die Propionsäure mit alkoholischem Kali auf 190–200° erhitzt, so wurde auch ein zweites Molekül Kohlensäure abgespalten und das bei 217° schmelzende Biphenylbiphenylenaethan gewonnen.

Dasselbe Äthan wird beim Erhitzen der Propion-

säure mit Jodwasserstoffsäure erhalten[1]. Bei der Oxydation mit Permanganat giebt die Säure das Biphenylbiphenylenäthen, welches aus Benzol in langen krystallbenzolhaltigen Nadeln von Smp. 226° gewonnen werden kann[2].

Gegen Chromsäure in Eisessiglösung erweist sich das Bernsteinsäureanhydrid sehr beständig; ebenso wird es durch starkes Erhitzen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure nicht verändert.

1. 2,4 g des Anhydrids mit 15 cc H_2O und 10 cc Schwefelsäure 28 Stunden lang auf 145—160° erhitzt; es konnte 2,25 g der unveränderten Substanz (Smp. 254°) wiedergewonnen werden.

2. 2 g des Anhydrids mit 10 cc rauchender Salzsäure und 8 cc Wasser 10 Stunden auf 150 und noch 8 Stunden auf 180—190° erhitzt; es konnte nur unveränderte Substanz (Smp. 256—7°) wiedergewonnen werden.

Als zur eventuellen Gewinnung des Methylesters das Anhydrid mit Methylalkohol auf 210° erhitzt wurde (7 Stunden), konnte aus der schwarzbraungefärbten Flüssigkeit Krystallisierbares nicht herausgearbeitet werden.

Verhalten des Bernsteinsäureanhydrids

gegen

Phenylhydrazin.

1 g des Anhydrids mit 1 g Phenylhydrazin eine halbe Stunde auf 120—140° erhitzt, die noch warme Flüssigkeit mit 10 cc Alkohol und 5 cc Eisessig aufgenommen.

---

[1] Bei der Destillation verkohlt der grösste Teil der Säure, im Destillat findet sich neben Biphenyl- und Biphenylenmethan Biphenylessigsäure.

[2] Siehe die Abhandlung Biphenylbiphenylenäthen. S. 99.

Die sich bald abscheidenden weissen Kryställchen aus Benzol-Alkohol krystallisiert; sie ändern beim weiteren Umkrystallisieren ihren Schmelzpunkt 244—245 ° nicht mehr; erhalten 0,8 g.

Analyse:

0,3497 g verbrannt gaben 17,4 cc Stickstoff, bei 746 mm Druck, 18,7 ° C über Kalilauge gemessen, = 0,01975 N = 5,64 % N.

Ber. f. $C_{34}H_{24}N_2O_2 = C_{28}H_{18}O_3 + C_6H_5NHNH_2 - H_2O$.
Proz. N 5,70.

Es kann nun

I.

$$(C_6H_4)_2 = C - C \begin{matrix} = O \\ \diagdown \\ N - NHC_6H_5 \\ \diagup \\ = O \end{matrix} \text{ oder}$$
$$(C_6H_5)_2 = C - C$$

II.

$$(C_6H_4)_2 = C - C \begin{matrix} \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ \\ \end{matrix} - N - NHC_6H_5$$
$$(C_6H_5)_2 = C - C = O$$

vorliegen, doch scheint mir Formel I wahrscheinlicher.

Biphenylbiphenylenbernsteinsäure.

Aus dem Körper II (Bernsteinsäureanhydrid) hatte Matz beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali eine von obiger Propionsäure verschiedene amorphe Säure erhalten, die sich in kohlensaurem Natron löste, nachher jedoch den Körper II wieder abschied.

Für mich war es klar, dass die vorliegende Säure nichts anderes sei als die Biphenylbiphenylenbernsteinsäure und habe ich deshalb versucht, dieselbe in reinem Zustande darzustellen, doch ist mir dies nicht gelungen, da der gewonnenen Säure entweder der Methylester oder die Propionsäure beigemengt war.

5 g Anhydrid mit 100 cc Methylalkohol zum Sieden erhitzt und nach und nach 5 g KOH in 50 cc Methylalkohol gelöst, zugesetzt. Die Temperatur der siedenden Flüssigkeit betrug 66—67 °; nach einer halben Stunde ist alles gelöst. Nachdem der Methylalkohol im Vakuum (Badtemperatur bis 50°) bis auf 15 cc verdampft, wird der Rückstand in Wasser gelöst und mit kalter Salzsäure zersetzt. Die abfiltrierte und gewaschene Säure lässt sich im Vakuum über Schwefelsäure trocknen, ohne ihre Löslichkeit in Kalilauge zu verlieren.

Die Analyse der so getrockneten Säure gab:

1. 0,2246 g lieferten 0,6593 CO_2 und 0,1043 H_2O
2. 0,20166 g „ 0,5905 „ „ 0,0928 „

Ber. f. $C_{28}H_{20}O_4$	Gefunden:		Ber. f. $C_{30}H_{24}O_4$
Proz. C 79,96	1. 80,07	2. 79,85	80,35
„ H 4,77	5,11	5,11	5,37

Wie schon der zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt andeutet, ist die Substanz nicht rein; in Alkohol gelöst, mit KOH titriert, wurde etwa 60 % an Säure konstatiert. Die Säure scheint mit (saurem) Methylester verunreinigt zu sein. Die Anwesenheit von Methoxyl liess sich durch Bildung von Jodmethyl (beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure) und Überführen in Trimethylsulfinjodür konstatieren. Als durch Zusatz von Wasser zum methylalkoholischen Kali die Entstehung des Methylesters vermieden werden sollte, wurde eine mit Propionsäure verunreinigte Bernsteinsäure erhalten. Die Temperatur der siedenden Flüssigkeit hatte 72—73 ° betragen.

Bei der Analyse gab:

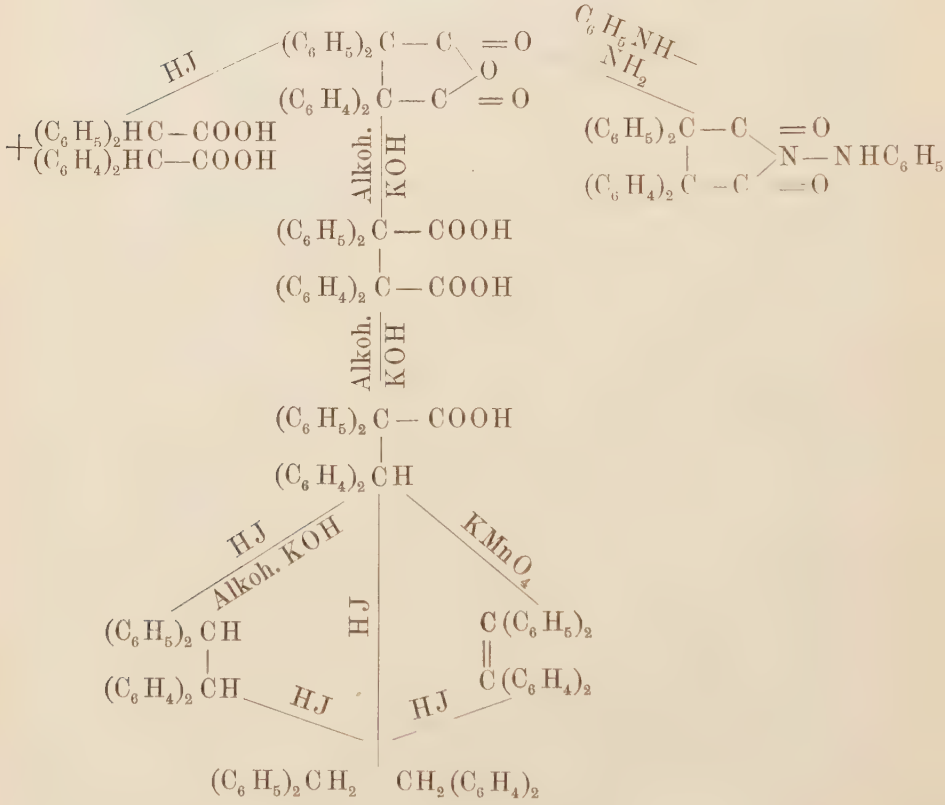
1. 0,2571 g der über H_2SO_4 getr. S. 0,7718 CO_2 und 0,1190 H_2O,
2. 0,16156 g der über H_2SO_4 getr. S. 0,4858 CO_2 und 0,0741 H_2O,

entsprechend 1. 81,88 % C. 2. 82,03 % C
2. 5,13 „ 5,10 „

Interessant ist die leichte Abspaltung sowohl von

Kohlensäure wie von Wasser aus der Bernsteinsäure. Die Lösung der Säure in Alkohol setzt bald Krystalle des Anhydrids ab.

Von dem Anhydrid leiten sich die Derivate nach folgendem Schema ab:



III.

Säure $C_{27}H_{20}O_3$.

2 Benzilsäure $= C_{27}H_{20}O_3 + 2\ H_2O + CO$.

Diese Säure wie ihre Salze sind amorph und infolgedessen schwer in reinem Zustande darzustellen. Matz,

der die Säure mit vieler Sorgfalt gereinigt, gibt folgende Daten an:

	Analyse			
	der nicht fraktionierten		der fraktionierten Säure.	
Proz. C	1. 81,78	2. 81,96	3. 82,57	82,47
„ H	5,11	5,17	5,19	5,23

Matz stellt für die Säure die Formel $C_{27} H_{18} O_3$ auf, die 83,08 % G und 4,62 % H verlangte.

Spiecker hat auf die Reindarstellung und Analyse der Säure verzichtet und ist gleich zur Untersuchung der Oxydationsprodukte übergegangen.

Ich habe versucht, durch Fraktionierung zu einer reinen Säure zu gelangen, um durch Analyse zunächst die Bruttoformel der Säure zu ermitteln; es hat sich jedoch herausgestellt, dass die Säure selbst zur Entscheidung dieser Frage nicht brauchbar ist, da es nicht gelingt, sie ohne Zersetzung zu trocknen. Doch hat die Analyse des fraktioniert gefällten, aus möglichst reiner Säure dargestellten Silbersalzes die Bruttoformel für die Säure zu $C_{27} H_{20} O_3$ finden lassen.

Es würde zu weit führen, wenn ich alle Versuche der fraktionierten Fällung mit ihren zahlreichen Analysen und Äquivalentbestimmungen anführen wollte. Folgender Weg hat sich am besten bewährt; es sei gestattet, ihn an der Hand eines Beispieles zu erklären.

Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Rohsäure im Gewicht von etwa 60 g wird in Äther ($^1/_2$ Liter) gelöst, die filtrierte Ätherlösung mit einer Auflösung von 5 g Kaliumkarbonat so häufig ausgeschüttelt, als noch Säure in die alkalische Lösung übergeht. Die alkalischen Lösungen der Säure müssen nun vor dem Fällen mit Salzsäure entweder von einem Teil des gelösten Äthers befreit oder stark mit Wasser verdünnt werden, weil bei Gegenwart von zuviel Äther die Säure in harzigen Klumpen ausfällt; entfernt man allen Äther, so fällt die Säure

so schleimig aus, dass sie kaum abzufiltrieren ist. Hat die Lösung die richtige Menge Äther gelöst, so fällt die Säure körnig flockig, lässt sich leicht filtrieren und auswaschen. Die Säure hält den Äther so hartnäckig zurück, dass die bei 50 ° im Vakuum getrocknete Substanz bei 100 ° im Vakuum noch mehrere Prozente abgiebt. Die Säure bläht sich dabei sehr stark auf und nimmt das Ansehen von „Acidum tannicum levissimum“ an. Um den Einfluss der Fraktionierung beurteilen zu können, wurden von den einzelnen Fraktionen Äquivalentgewichts-Bestimmungen ausgeführt, zu diesem Zweck die Säure in Alkohol gelöst und mit Kalilösung, Phenolphtalein als Indikator, titrirt. Wenn nicht besonders bemerkt, ist die bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknete Säure gemeint.

Die auf diese Weise durchgeführte Fraktionierung ergab als Mittel- und Hauptfraktion eine Säure vom Äquivalent ca. 400.

Säure zu I α war aus 300 g benzilsaurem Kali teils mit 90,2 %, teils mit 92,4 % Schwefelsäure,

Säure zu I β aus 150 g benzilsaurem Kali mit 93,4 % Schwefelsäure gewonnen.

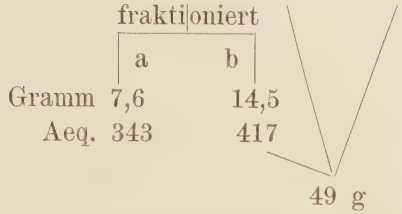
I. Hauptfraktionierung.

α							β			
	1)	2)	3)	4)	5)	6)	1)	2)	3)	4)
Gramm	7,2	11,3	13,7	13,1	13,1	9,7	25	13,7	14	4,5
Aequiv.	241.	248.	333.	392.	432.	488.	—	334.	427.	—

81,8 gr

II. Hauptfraktionierung (70 g).

	1)	2)	3)	4)	5)	6)
Gramm	1,0	22	21,2	13,5	5,5	Schmieren
Aequiv.	—	366.	408.	403.	485.	



III. Hauptfraktionierung (45 g).

	1)	2)	3)	4)	5)	+ 0,5 g
Gramm	8,4	12	12	11	1,1	braunes Harz
Aequiv. der bei 50° im Vakuum getrockneten Säure	399.	415.	428.	453.	540.	

Die Farbe der Fraktionen ist ziemlich weiss; die Lösung von Säure III 2 und III 3, eins zu 40, ist hellbernsteingelb.

Fraktion I α 1 u. 2 gab 9 g saures Kalisalz der Trisäure.
„ I β 1 „ 10 „ „ „ „ „

Untersuchung von Fraktion III 2.

Die bei 50° im Vakuum getrocknete Säure vom Äquivalent 415,6 verlor bei weiterem Erhitzen im Vakuum auf 95—100° noch 5,4 % an Gewicht.

Das Äquivalent ergab sich zu 402,6, während sich aus dem Verlust 391,5 berechnen würde; daraus darf man folgern, dass die Säure bei 100° zum Teil zersetzt wird, also entweder Kohlensäure oder Wasser verliert. Diese Vermutung wird durch die Analyse bestätigt.

Berechnet $C_{27}H_{20}O_8$		a	b
Proz.	C 82,65	81,62	83,57
„	H 5,10	5,53	5,18

a) die bei 50° im Vakuum getrocknete Substanz
b) „ „ 100° „ „ „ „

Die Molekulargrösse ergab sich durch die Siedepunktserhöhung (0,142°) einer (3,55proz.) Acetonlösung zu 414; berechnet $C_{27}H_{20}O_3$ 391.

Analyse des Silbersalzes.

2 g der Säure, in Alkohol gelöst, mit Ammoniak fast neutralisiert, mit alkoholischer Silbernitratlösung gefällt, filtriert, mit Alkohol gewaschen. Das Silbersalz in wenig Essigäther gelöst, 3—4 mal mit Wasser gewaschen, mit Alkohol fraktioniert gefällt. Erste Fällung rötlich gefärbt = 0,4 g; das hellgelbe Filtrat gab 0,4 g fast weissen Silbersalzes; letzteres im Vakuum bei 50° getrocknet, (keine sichtbare Veränderung) gab bei der Analyse

0,20824 — 0,4922 CO_2; 0,0737 H_2O; 0,04534 Ag.

Ber. $C_{27}H_{19}AgO_3$		Gefunden:
Proz.	C 64,92	64,48
„	H 3,82	3,93
„	Ag 21,64	21,78

Fraktion III 3.

Darstellung und Analyse des Silbersalzes.

2 g in etwa 30 cc Alkohol gelöst, mit alkoholischem Kali fast neutralisiert (Phenolphtalein), mit 170 cc Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 1 g Silbernitrat in 100 cc Wasser gefällt. Durch Schütteln mit 60 cc Essigäther geht das Silbersalz in Lösung; nachdem dieselbe mehrmals mit Wasser gewaschen, wird aus ihr mit Alkohol das Silbersalz in drei Teilen gefällt.

α) 0,2 g gelbbrauner Niederschlag,
β) 1,0 „ fast weisses Silbersalz,
γ) 0,6 „ „ „ „

Analyse:

Silbersalz β $1^1/_2$ Stunden im Vakuum bei 100°
„ γ $^3/_4$ „ „ „ „ „
getrocknet, es ist nicht sichtbar verändert. Von der so getrockneten Substanz gab:

β) 0,18201 — 0,4364 CO_2; 0,0646 H_2O; 0,03929 Ag
γ) 0,20638 — 0,49614 „ 0,0750 „ 0,04293 „

Ber. f. $C_{27}H_{19}AgO_3$	β	γ
Proz. C 64,92	65,40	65,65
„ H 3,82	3,94	4,03
„ Ag 21,64	21,59	20,80

Das Salz γ ist demnach nicht ganz rein.

Um die Zusammensetzung des Silbersalzes definitiv zu entscheiden, wurde dasselbe aus einer Säure früherer Darstellung dargestellt. Diese bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknete Säure hatte ergeben

1. Äquivalent 409,4
2. Zusammensetzung 81,42 % C und 5,22 % H.

Die bei 95—100° getrocknete Säure (Verlust = 2,87 %) ergab:

1. Äquivalent zu 410;
2. Zusammensetzung 83,85 % C und 5,10 % H.

Auch hier kann man beobachten, dass die Säure sich bei 100 ° etwas zersetzt haben muss, weil das Äquivalent nicht dem Verlust entsprechend gesunken ist.

Darstellung des Silbersalzes.

3,5 g der Säure, in Alkohol gelöst, mit alkoholischem Kali neutralisiert, mit Wasser verdünnt, mit 2 g Silbernitrat gefällt und mit Benzol geschüttelt.

Aus der Benzollösung, nach dem Waschen mit Wasser, durch Zusatz von Alkohol das Silbersalz fraktioniert gefällt.

α) schmierige braune Fällung,
β) fast weisse pulverige „ = 1,3 g
γ) „ „ „ „ = 0,4 „

Die Fraction β wurde bei 75 ° im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gab bei der Analyse:

1. 0,20386 — 0,4856 CO_2; 0,0732 H_2O; 0,04353 Ag.
2. 0,24093 — 0,05123 Ag.

Ber. f. $C_{27}H_{19}AgO_3$	Gefunden:		
Proz. C 64,92	1. 65,01	2.	
„ H 3,82	3,98		
„ Ag 21,64	21,34	21,27 %	

Aus diesen ganzen Ergebnissen berechnet sich für das Silbersalz mit ziemlicher Sicherheit die Formel $C_{27}H_{19}AgO_3$ folglich für die Säure die Formel $C_{27}H_{20}O_3$. Bestätigt wird dies durch die Reduktion zu Säure $C_{27}H_{20}O_2$ und die leichte Gewinnung des Kohlenwasserstoffs $C_{26}H_{20}$ aus letzterer unter Kohlensäureabspaltung.

Oxydation der Säure III.

Dioxyd $C_{26}H_{18}O_2$

Die Säure ist dadurch ausgezeichnet, dass sie in alkalischer Lösung an der Luft ziemlich schnell zu einem Körper $C_{26}H_{18}O_2$ oxydiert wird, der sich als gelbes Pulver abscheidet; er bildet sich auch durch Oxydation der Säure in Eisessiglösung durch Chromsäure.

Spiecker hat seinen Bedarf an diesem Körpnr auf die erste Art gewonnen, da ihm die Oxydation mit Chromsäure zu schlechte Ausbeute gab. Die Oxydation durch Luft verläuft aber so langsam, dass ich mich veranlasst sah, die günstigsten Bedingungen für die Oxydation mit Chromsäure zu ermitteln. Wenn man der in Eisessig gelösten Säure die Chromsäure in kleinen Mengen und grösseren Zwischenpausen zusetzt, so erhält man das Dioxyd in befriedigender Ausbeute. So konnten aus 30 g Rohsäure bei der Oxydation (innerhalb 3 Tagen) mit 40 g Chromsäure 11,0 g Dioxyd gewonnen werden. Aus 7.7 g Säure III 1 wurden z. B. 3,3 g Dioxyd gewonnen. Dieser Körper wie auch das Monoxyd $C_{26}H_{18}O$ ist von Matz und Spiecker in seiner Zusammensetzung richtig erkannt worden.

Analyse:

	Gefunden:	
Ber. f. $C_{26}H_{18}O_2$	Matz (im Mittel)	Spiecker
Proz. C 86,15	86,01	86,09
„ H 4,98	5,02	5,14
Molekulargew. 361,2;	—;	379.

Ich habe mich deshalb mit der Reindarstellung dieses Körpers nicht weiter befasst. Der bei 175° schmelzende

Körper verhält sich gegen Anilin, Acetylchlorid, alkoholisches Ammoniak, Disulfit und essigsaures Phenylhydrazin indifferent[1]. Durch Jodwasserstoffsäure bei 160° wird er in Biphenyl- und Biphenylenmethan gespalten; bei vorsichtiger Reduktion mit Jodwasserstoffsäure entsteht jedoch das

Monoxyd $C_{26}H_{18}O$,

welches im reinsten Zustand bei 158° schmilzt. Es färbt sich im Gegensatz zu obigem Dioxyd mit konzentrierter Schwefelsäure nicht rot.

7 g Dioxyd in 200 cc Eisessig gelöst, mit 10 cc Jodwasserstoffsäure (1,7) zehn Minuten zum Sieden erhitzt mit 100 cc Wasser versetzt und nach einigen Stunden von dem gelben Krystallpulver (6,2 g) abfiltriert. Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes lag bei 153—5°. Durch Krystallisation allein lässt es sich nicht leicht von geringen braunen Verunreinigungen trennen; doch führt sowohl Behandeln mit Tierkohle wie Destillation im Vakuum zum reinen schwefelgelb gefärbten bei 157—158° schmelzenden Körper.

Spiecker hat für den Körper die Zusammensetzung und das Molekulargewicht (343) $C_{26}H_{18}O$ ermittelt; meine Analyse des reinsten Körpers bestätigt diese Formel.

0,22883 g lieferten 0,7526 CO_2 und 0,1083 H_2O

Ber. f. $C_{26}H_{18}O$	Gefunden:
Proz. C 90,17	90,06
„ H 5,22.	5,27

Die Konstitution $(C_6H_4)_2\,C\underset{\diagdown\,\diagup\atop O}{-}C\,(C_6H_5)_2$, die Spiecker annimmt, kann dem Körper nicht zukommen; es wäre dann α-Biphenylbiphenylenpinakolin und müsste leicht (Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid) in das später[2]

[1] Die von Matz und Spiecker aufgestellte Formel

$$(C_6H_4)_2 - C\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{smallmatrix}C\,(C_6H_5)_2$$

ist keinesfalls richtig.

[2] Siehe „Über die Konstitution der Pinakoline.“ S. 58.

beschriebene β-Pinakolin überführt werden. Von den Pinakolinen unterscheidet es sich ausserdem durch die Gelbfärbung und das Verhalten bei der Oxydation, bei der es wieder in das Dioxyd verwandelt wird.

Beim Erhitzen (3 Stunden) mit Essigsäureanhydrid wird es nicht verändert; es wurden 85 % vom Smp. 155—7 ° wiedergewonnen.

Sowohl mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung wie auch beim Erhitzen mit Phenylhydrazin selbst wird das in schön goldgelben Nadeln bei 145 ° unter Zersetzung schmelzende Hydrazon $C_{23}H_{24}N_2$ erhalten. Bei der Analyse ergaben:

1. 0,14761 g — 0,4727 CO_2 und 0,0755 H_2O.

2. 0,3221 g 17,6 cc Stickstoff, bei 15 ° und 751 mm Druck über Wasser aufgefangen.

Ber. f. $C_{32}H_{24}N_2$	Gefunden:	
Proz. C 88,08	1. 87,34	2.
„ H 5,51	5,68	
„ N 6,42.		6,32

Der Körper ist demnach nach Gleichung $C_{26}H_{18}O + C_6H_8N_2 = H_2O + C_{32}H_{24}N_2$ entstanden.

Reduktion des Monoxyds $C_{66}H_{18}O$.

Spiecker gibt an durch Erhitzen von Monoxyd mit Jodwasserstoffsäure einen Kohlenwasserstoff erhalten zu haben, ohne jedoch die genauen Bedingungen mitzuteilen.

Da er wegen der geringen Menge und ungenügenden Reinheit des Kohlenwasserstoffes nicht entscheiden konnte, ob ihm die Formel $C_{26}H_{20}$ zukommt oder ob er mit dem von Behr und Hemilian dargestellten Biphenylenphenylmethan $C_{19}H_{14}$ identisch sei, so musste ich zunächst dieser Frage näher treten. Bei vielfachen Versuchen, den Kohlenwasserstoff durch Reduktion des Monoxyds mit Jodwasserstoff zu erhalten, wurde dasselbe entweder nicht angegriffen oder völlig in Biphenyl- und Biphenylenmethan gespalten.

Ein Versuch, das Monoxyd (5 g) durch Destillation über Zinkstaub (100 g) zu reduzieren, lieferte eine so geringe Menge (0,15 g) eines nach häufigem Umkrystallisieren bei 148—149° schmelzenden Körpers[1], dass ich mich entschliessen musste, für die Reduktion mit Jodwasserstoff die günstigsten Bedingungen zu ermitteln. Nach vielen vergeblichen Versuchen, bei denen der Verlauf der Reduktion auch gleichzeitig durch quantitative Bestimmung des ausgeschiedenen Jods verfolgt wurde, erhielt ich ein verhältnismässig günstiges Resultat, als 4 g Monoxyd mit 12 cc Eisessig und 12 cc (54proz.) Jodwasserstoffsäure zehn Stunden auf 170—190° erhitzt wurden.

Durch Destillation im Vakuum gelingt es am besten, das Produkt von den nichtflüchtigen, die Krystallisation verhindernden Schmieren zu befreien; durch Krystallisation des Destillats aus Benzol-Alkohol erhielt ich den Kohlenwasserstoff (0,8 g) in weissen bei 149—150° schmelzenden Nadeln. Beim Ausspritzen der Acetonlösung mit Wasser werden rhombische (<>) Blättchen gewonnen. Die Analyse:

0,14219 lieferte 0,4894 CO_2 und 0,0779 H_2O.

Ber. f. $C_{26}H_{20}$:	Gefunden:
Proz. C 93,96	93,86
„ H 6,04	6,07
	99.93

zeigt, dass wir einen fast reinen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{26}H_{20}$ vor uns haben.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung (0,141°) einer (2,17 proz.) Benzollösung ergab das Mol.-Gew. 411; durch Siedepunktserhöhung (0,081°) einer (1,54 proz.) Ätherlösung wurde das Mol.-Gew. zu 409 ermittelt: berechnet $C_{26}H_{20}$ 332.

[1] Bei der Analyse wurden 93,66 % C und 6,07 % H erhalten; diese Zahlen sprechen für $C_{26}H_{20}$. 99,73

Mit einer bequemen Methode, den Kohlenwasserstoff zu erhalten (Destillation der aus Säure III durch Reduktion gewonnenen Säure $C_{27}H_{20}O_2$), wurde ich erst gegen Schluss der Arbeit bekannt.

Reduktion der Säure III.

10 g der unreinen Säure III (Äquiv. = 430) in 70 cc Eisessig gelöst und mit 25 cc 54proz. Jodwasserstoffsäure eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach einigem Abkühlen wurde die Flüssigkeit in 600 cc kaltes Wasser gegossen. Der pulverige Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen; die Mutterlauge und das Waschwasser enthielten 6,44 g freies Jod entsprechend 0,405 g abgespaltenem Sauerstoff; für 10 g $C_{27}H_{20}O_3 - O$ berechnet sich 0,40 g. Der oben erhaltene Niederschlag in 150 cc Äther gelöst und mit Kalilösung fraktioniert ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung wurde die Säure mit Salzsäure gefällt, mit Wasser gut gewaschen und im Vakuum über Chlorkalcium gut getrocknet.

1. Fraktion = 1,6 g; die bei 80° im Vakuum getrocknete Säure (behält Form und Farbe) zeigt das Äquvalent 332; sie färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure schwach karmoisinrot.
2. „ = 4,2 g fast ganz weisser Säure; nähere Untersuchung siehe unten.
3. „ = 2,5 g; die bei 80° im Vakuum getrocknete Säure zeigt das Äquivalent 420; mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sie sich schwach karmoisinrot.

Dte Ätherlösung gab beim Verdunsten 0,5 g harzigen Rückstand.

Untersuchung der Fraktion 2.

Säure $C_{27}H_{20}O_2$.

Die Säure färbt sich mit konz. Schwefelsäure nur schwach rot zum Unterschied von der sich intensiv rot-

färbenden ursprünglichen Säure III. Der Schmelzpunkt der bei 80° im Vakuum getrockneten Säure lag bei etwa 92—100°; eine Gasentwicklung begann erst bei 200°.

Das Äquivalent der bei 80° im Vakuum getrockneten Säure (die sich durch den entweichenden, der Säure fest anhaftenden Äther stark aufbläht), wurde zu 383 ermittelt (0,4348 brauchen 1,135 cc Normal KOH); berechnet $C_{27}H_{20}O_2$ 375.

Bei der Analyse der bei 80° im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrockneten Säure gab: 0,16148 — 0,5079 CO_2 und 0,0780 H_2O.

Ber. f. $C_{27}H_{20}O_2$:	Gefunden:
Proz. C 86,17	85,61
„ H 5,33	5,35

Bei der absolut amorphen Säure konnte eine bessere Übereinstimmung nicht erwartet werden. Die Richtigkeit der aufgestellten Formel wird durch ihr Verhalten beim Erhitzen, wobei unter Kohlensäureabspaltung der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ entsteht, unzweideutig dargethan.

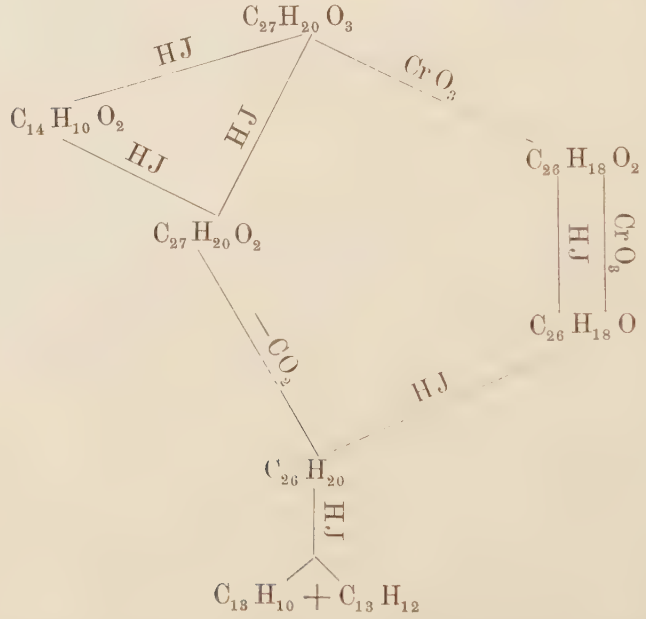
Abspaltung von CO_2 aus Säure $C_{27}H_{20}O_2$.

a) Durch Erhitzen mit alkohol. Kali wurden aus 1 g der Säure ($3^1/_2$ Stunden auf 220°) 0,3 g, einmal aus Aceton-Wasser krystallisierter Kohlenwasserstoff vom Smp. 146—147° erhalten.

b) Durch Erhitzen. 0,7 g der Säure im Metallbade erhitzt; bei etwa 200° entwickelt sich CO_2 in grösseren Mengen (in Barytwasser weisser, in HCl unter Aufbrausen löslicher Niederschlag). Am stärksten ist die Gasabspaltung bei 270°; als nach einiger Zeit dieselbe schwächer wurde, erhitzte ich noch bis 300°. Der Rückstand ging bei der Destillation im Vakuum bis auf geringe Mengen braunen Harzes als bräunliche, bald erstarrende Flüssigkeit über. Aus Benzol-Alkohol krystallisierten 0,2 g rötlicher, bei 146—148° schmelzender Nadeln.

Der Versuch nachher mit grösseren Mengen Säure wiederholt und der erhaltene Kohlenwasserstoff zweimal im Vakuum destilliert. Das so gewonnene hellgelbe Destillat gab aus Benzol-Alkohol ganz weisse, bei 148 bis 149 ° schmelzende Kryställchen des Kohlenwasserstoffs $C_{26}H_{20}$.

Von der Säure III leiten sich die Derivate in folgender Weise ab.



Was den Bau der Säure III und ihrer Derivate anbetrifft, so halte ich eine Anthracenstruktur, wie bereits in der Einleitung erwähnt, für die wahrscheinlichste; ich werde versuchen, einen sicheren Beweis dafür durch Synthese zu bringen.

Es sei mir gestattet, auf die bereits erwähnte Abhandlung von Bayer „Über die Verbindung der Phtalsäure mit den Phenolen“ [1] kurz zurückzukommen. Bayer er-

[1] Annalen 202. 36.

wähnt dort[1] eines, mit unserm Monoxyd aus Säure III isomeren, Körpers $C_{26}H_{18}O$, den er aus Phenyloxanthranol und Benzol durch Kondensation mit konz. Schwefelsäure erhalten hat. Da er für das Phenyloxanthranol die Konstitution $O=C<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix}$ annimmt, so folgert er daraus für das Kondensationsprodukt die Formel

$$O=C<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

Folgende Überlegungen sprechen aber für die Konstitution

$$C_6H_5-C<\begin{matrix}C_6H_4\\O\\C_6H_4\end{matrix}>C-C_6H_5$$

Nach Bayer entsteht durch Behandeln von Triphenylmethancarbonsäure mit konz. Schwefelsäure das Phenylanthranol in folgender Weise:

$$C_6H_5-C<\begin{matrix}C_6H_5\\H\\C_6H_4\end{matrix}COOH\xrightarrow{-H_2O}C_6H_5C<\begin{matrix}C_6H_4\\H\\C_6H_4\end{matrix}>C=O$$

$$\xrightarrow{\text{Umlagerung}}C_6H_5C<\begin{matrix}C_6H_4\\\\C_6H_4\end{matrix}>COH$$

Nun giebt das Phenylanthranol, bei der Oxydation das Phenyloxanthranol nach Bayer in folgender Weise:

$$C_6H_5C<\begin{matrix}C_6H_4\\\\C_6H_4\end{matrix}>COH\xrightarrow{\text{Oxydation}}C_6H_5C<\begin{matrix}C_6H_4\\(OH)\\C_6H_4\end{matrix}>C=O$$

Aus dem Phenylanthranol wie dem Phenyloxanthranol entsteht bei der Reduktion das Phenylanthracen; letzteres giebt bei der Oxydation das Phenyloxanthranol:

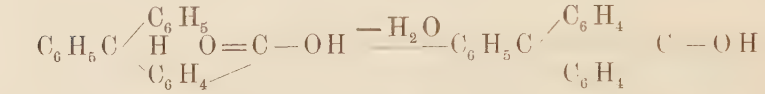
$$C_6H_5C<\begin{matrix}C_6H_4\\\\C_6H_4\end{matrix}>CH\longrightarrow C_6H_5C<\begin{matrix}C_6H_4\\(OH)\\C_6H_4\end{matrix}>C=O$$

Bayer erklärt sämtliche Reaktionen mit Umlagerungen.

[1] Annalen 202. S. 54.

Ich glaube, dass folgende Ansicht über den Verlauf der Reaktionen der Wahrheit mehr entspricht.

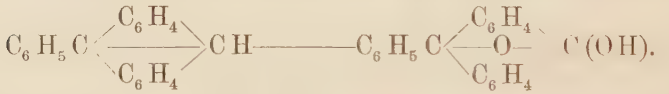
Das Phenylanthranol entsteht aus der Triphenylmethancarbonsäure, indem sich das doppeltgebundene Sauerstoffatom der Karboxylgruppe mit einem Wasserstoffatom aus einem Benzolkern und dem Methanwasserstoffatom abspaltet:



Dass das Ketonsauerstoffatom sich an der Kondensation beteiligen kann, zeigt Bayer beim Phenolphtalein.[1]

Aus dem Phenylanthranol entsteht das Phenyloxanthranol:

und ebenso aus Phenylanthracen des Phenyloxanthranol:



Diese Formel für Phenyloxanthranol entspricht dem Verhalten desselben gerade so gut wie die von Bayer angenommene.

Säure IV.

Trägt man benzilsaures Kalium in etwa 93 prozentige Schwefelsäure ein, so gelingt es häufig, aus den ersten Fraktionen der rohen Säure III ($C_{27}H_{0}O_{23}$) eine, bisher noch nicht beobachtete, krystallisierbare Säure in geringer Menge abzuscheiden. Trotz der grössten Sorgfalt und Ausdauer, die bei der Untersuchung dieser Säure aufgewandt wurde, weil gerade sie mir geeignet schien, Licht

[1] Dieselbe Abhandlung. S. 43.

auf den Verlauf der Kondensation zu werfen, ist es mir wegen der geringen Menge nicht gelungen, definitiven Aufschluss über ihre Zusammensetzung und Bildungsweise zu geben. Ein Versuch, mir eine grössere Menge dieser Säure zu verschaffen, misslang leider; ihre Entstehung scheint von bisher nicht erkannten Bedingungen abhängig zu sein.

Wenn die Versuche, die Säure rein darzustellen, auch nicht zum Ziele geführt haben, so teile ich sie doch mit, damit sie bei einer späteren Untersuchung als Wegweiser dienen.

Die Fraktionen mit etwa dem Äquivalent 220—280 der Säure III werden in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst, mit alkoholischem Kali neutralisiert und dann mit Eisessig stark angesäuert; das sich bald abscheidende sandige saure Kalisalz wird mit Alkohol gewaschen. Durch Zersetzen des Kalisalzes mit Salzsäure, Lösen der abgeschiedenen Säure in Benzol-Alkohol und Entfernung des Alkohols aus dieser Lösung durch Schütteln mit Wasser kann die in Benzol schwer lösliche Säure von der Hauptmenge Verunreinigungen getrennt werden. Die mehrmals aus Benzol-Alkohol-Wasser erhaltene Säure krystallisiert aus Aceton, Alkohol oder Eisessig in dünnen gelblichen Täfelchen, die bei 170—180° unter Gasentwicklung schmelzen.

Sie giebt ein in Alkohol und Wasser schwer lösliches saures und ein in Wasser leicht, in Alkohol schwerlösliches neutrales Kalisalz. Das neutrale Kalisalz lässt sich aus verdünntem Alkohol in grösseren Krystallen gewinnen.

Die lufttrockne Säure verliert bei 90—120° etwa 13% an Gewicht, wobei die Kryställchen verwittern; die so getrocknete Säure ist hygroskopisch. Beim Erhitzen auf 180—190° tritt Schmelzen und Kohlensäureabspaltung ein. Aus dem neutralen Kalisalz lässt sich ein Silbersalz gewinnen, welches wegen seiner Unlöslichkeit in Benzol, Äther, Chloroform, Essigäther, Aceton und

Alkohol schwer zu reinigen ist. Mit Jodmethyl schwach erwärmt, bildet sich unter Abscheidung von Jodsilber zwar schnell der Methylester, derselbe konnte jedoch nicht in krystallisierter Form erhalten werden. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid wird die Säure entweder nicht verändert oder sie giebt harzige Produkte. Beim Erhitzen des neutralen Kalisalzes mit Alkohol auf 160—170° entsteht ein Kohlenwasserstoff, der in noch unreiner Form bei 201—202° schmilzt. Er scheint mit dem aus Säure I gewonnenen Kohlenwasserstoff $C_{39}H_{30}$ identisch zu sein, da die Analyse auf die Formel $(C_{13}H_{10})x$ stimmende Zahlen ergab.

I. Säure.

Zweimal aus Benzol-Alkohol-Wasser gereinigte Säure — lufttrocken.

1. Äquivalent = 258.

2. Verlust bei 100° im Vakuum = 10,30 %; daraus berechnet sich das Äquivalent für die getrocknete Säure zu 231,4.

Die Säure wurde aus Aceton-Wasser nochmals krystallisiert — fast weisse Säure.

a) bei 110° getrocknet verlor dieselbe 10,85 %; beim Erhitzen auf 135° blieb das Gewicht unverändert; die so getrocknete Säure gab bei der Analyse

78,67 % C und
5,07 % H.

II. Säure.

Zweimal aus Benzol-Alkohol-Wasser gereinigt, aus Aceton krystallisiert und kurze Zeit bei 100° im Vakuum getrocknet

1. Analyse. Die Säure bei 100° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Verlust = 7,2 %) gab:

78,55 % C
5,13 % H.

2. Das Silbersalz aus dieser Säure gab bei der Analyse: 53,75 % C
3,32 % H
31,48 % Ag.

Da die Säure nicht einheitlich schien, wurde versucht, sie zu reinigen.

III. Säure.

Aus der II. Säure das Kalisalz dargestellt; dasselbe mit Ätzkali aus wässeriger Lösung fraktioniert gefällt, aus der mittleren Fraktion das saure Kalisalz dargestellt und aus diesem die Säure; letztere dann noch zweimal aus Aceton krystallisiert und im Vakuum bei 100 ° kurze Zeit getrocknet. Bei der Analyse der bei 110 ° getrockneten Substanz wurden 79,07 % C und
5,08 % H ermittelt.

IV. Säure.

Aus Benzol-Alkohol-Wasser gereinigt, das neutrale Kalisalz aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Krystalle und Mutterlauge durch Fällen mit Silbernitrat in die Silbersalze verwandelt und getrennt analysiert.

a) Silbersalz aus Krystallen.

1. Das bei 100 ° im Vakuum getrocknete Silbersalz (hatte sich fast ganz schwarz gefärbt) gab 32,8 % Ag.
2. Das bei 50 ° im Vakuum getr. Salz gab
53,32 % C
3,18 % H
32,63 % Ag.
Aus dem Gehalt an Silber berechnet sich das Äquivalent der Säure zu 223,3.

b) Silbersalz aus Mutterlauge.
Das bei 100 ° im Vakuum getr. Salz (wurde fast ganz schwarz) gab 31,46 % Ag.

Aus dem verschiedenen Gehalt an Silber ergiebt sich, dass die Säure nicht einheitlich war.

V. Säure.

Aus Benzol-Alkohol-Wasser gereinigt, das neutrale Kali-

salz zweimal aus verdünntem Alkohol krystallisiert; die daraus abgeschiedene Säure wurde einmal aus Eisessig krystallisiert und kurze Zeit im Vakuum bei 100° getrocknet. Der Schmelzpunkt dieser Säure wurde beim schnellen Erhitzen zu 185 — 187° ermittelt.

Analyse der bei 100° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Säure gab:

78,86 % C und
5,14 % H.

VI. Säure.

Die Säure V nochmals aus verdünntem Eisessig krystallisiert, mit verdünntem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

1. Erhitzen der Säure für sich.

Bis 115° gehen leicht kondensirbare Dämpfe weg (Verlust = 13,2 %); erst bei 170° macht sich Kohlensäureabspaltung (Trübung im vorgelegten Barytwasser) bemerkbar, die bis etwa 250° andauert. Verlust von 115 bis 250° noch 8,4 %. Die rückständige hellbraun gefärbte Substanz giebt mit Alkohol eine sauer reagierende Lösung, sie enthält folglich noch Säure.

2. Molekulargewichtsbestimmung.

Eine 0,964prozentige Lösung der bei 120° getrockneten Substanz gab 0,012° Siedepunktserhöhung, daraus ergiebt sich das Molekulargewicht zu 1340.

3. Äquivalentbestimmung.

0,398 g der lufttrockenen Säure brauchen bis zur Sättigung 1,561 cc Normal-Kali; es berechnet sich daraus das Äquivalent der lufttrockenen Säure zu 255, das der getrockneten (13,2 % Verlust) zu 221,2.

4. Erhitzen des Kalisalzes mit Alkohol.

1 g Säure mit Alkohol-Wasser gelöst, mit Kali neutralisiert, auf 160 — 175° 5 Stunden lang erhitzt. Neben

gelben Schmieren konnten aus Benzol-Alkohol 0,25 g gelblicher Nädelchen vom Smp. 197—200° gewonnen werden. Nochmals aus Benzol-Alkohol krystallisiert: erhalten 0,18 g weisser bei 201—202° schmelzender Täfelchen. Die Analyse gab: 93,92% C und 6,08% H.

Ber. f. $(C_{13}H_{10})x$ = 93,96% C und 6,04% H; mithin liegt ein Kohlenwasserstoff $(C_{13}H_{10})x$ vor; vermutlich der aus Säure I erhaltene $C_{39}H_{30}$.

5. Oxydation der Säure.

0.4 g der Säure in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert, nach starkem Verdünnen mit Wasser mit Benzol ausgeschüttelt. Aus dem Oxydationsprodukt konnten etwa 0,1 g gelber Krystalle, die nach einmaligem Krystallisieren aus Aceton-Wasser bei 196—200° schmelzen und mit Schwefelsäure sich rot färben, isoliert werden. Da das bereits aus Säure I dargestellte Trioxyd $C_{39}H_{28}O_3$ vorzuliegen schien, versuchte ich die Substanz in das besser zu identifizierende Monoxyd $C_{39}H_{28}O$ vom Smp. 203° überzuführen.

Alles in Eisessig gelöst, mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene gelbe Pulver aus Aceton-Wasser krystallisiert; Smp. 195—197°. Beim nochmaligen Krystallisieren aus Aceton-Wasser wurden etwa 0,1 g dickerer gelber Nadeln vom Smp. 197—199° erhalten, die sich mit konz. Schwefelsäure nicht mehr rot färben.

Es scheint also dasselbe Oxydationsprodukt wie bei Säure I vorzuliegen.

Leider war hier mein Vorrath an Säure erschöpft; er mochte im Ganzen etwa 15 g betragen haben.

Fasst man die, mit der noch zweifellos unreinen Säure, erhaltenen Resultate zusammen, so verdient die

Annahme, dass wir hier eine Säure $C_{40}H_{30}O_6$ (aus 3 Benzilsäuremolekülen durch Abspalten von drei Wassermolekülen entstanden) vor uns haben, am meisten Berücksichtigung.

Die trockene Säure gab bei der Analyse im Mittel

78,80 % C berechnet für $C_{42}H_{30}O_6 = 79{,}96$

5,10 % H 4,77.

Das Äquivalent wurde zu 221 und 223 ermittelt; berechnet $C_{42}H_{30}O_6$ — 210.

Die Analyse des Silbersalzes gab:

53,32 % C ber. f. $C_{42}H_{27}Ag_3O_6$: 53,01 % C

3,18 % H 2,85 % H

32,63 % Ag 34,05 % Ag.

Mehr wie die analytischen Zahlen deutet auf die Formel $C_{42}H_{30}O_6$ die Bildung des Kohlenwasserstoffes $C_{39}H_{30}$ und die des Oxydationsproduktes $C_{39}H_{28}O_3$ hin.

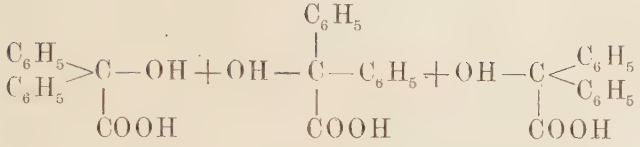
Nehmen wir die Formel $C_{42}H_{30}O_6$ als richtig an — einer späteren Untersuchung muss dieser Beweis vorbehalten werden — so ergeben sich daraus für die Konstitutionen der Körper wie für den Verlauf der Kondensation höchst wichtige Schlüsse und man gelangt zu einer annehmbaren Hypothese.

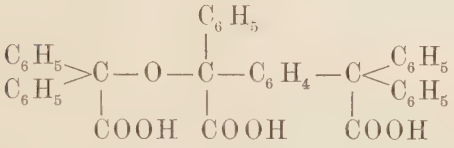
Ich kann nicht umhin, dieser Hypothese, die in so eklatanter Weise sowohl das Verhältnis der Kondensationsprodukte zu einander wie auch den Verlauf der Kondensation selbst erkennen läst, Erwähnung zu thun.

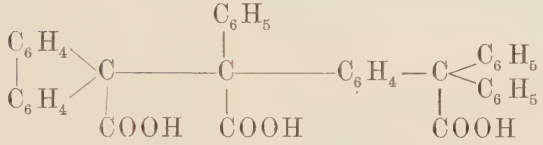
Da die Säure IV, wie die Äquivalentbestimmung ergiebt, noch sämtliche Karboxylgruppen enthält, so kann ihre Kondensation nur durch Vermittelung der Hydroxylgruppen erfolgt sein; dabei muss, da sie aus drei Benzilsäuremolekülen entstanden, mindestens eine Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoffatom eines Benzolkernes in Reaktion getreten sein.

Die Kondensation kann z. B. in folgender Weise erfolgen:

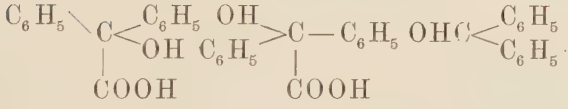
I.

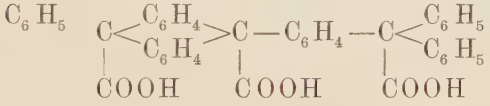






II.





Formel II ist nicht unbedingt ausgeschlossen, weil sie die Bildung der Diphenylenessigsäure nicht erklärt, da die Untersuchung der Säure III gezeigt hat, dass dieselbe bei der Reduktion entstehen kann, ohne dass die Gruppe $(C_6H_4)2=C-$
$\backslash$COOH vorhanden ist.

Die Säure IV enthielte demnach den Kern

aus ihr könnte dann Säure I durch Kohlenoxydabspaltung entstanden sein. Daraus ergäbe sich folgendes Schema:

Säure IV. $C(COOH)-C(COOH)-C(COOH)$

Säure I. $C(COOH)-C(OH)-C(OH)$

Säure $C_{40}H_{30}O_2$ (aus Säure I durch Reduktion) $C(COOH)-C(H)-C(H)$

Kohlenwasserstoff $C_{39}H_{30}$ $C(H)-C(H)-C(H)$ u. s. w.

Ich werde die Versuche mit dieser Säure wieder aufnehmen, sobald mir grössere Mengen davon zur Verfügung stehen.

---

b. Über die Konstitution der Pinakoline.

Im Verlauf von Untersuchungen über die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Benzilsäure waren Klinger und Spiecker[1] zu Körpern gelangt, die nach ihrer Meinung als Pinakoline

$(C_6H_4)_2 : C(O) - C : (C_6H_5)_2$ oder $\begin{matrix}(C_6H_4)_2\\(C_6H_5)\end{matrix} C - C : O \,.\, C_6H_5$

aufgefasst werden konnten. Von den bisher bekannten unterschieden sich jedoch diese vermeintlichen Pinakoline nicht nur durch ihr Verhalten bei der Oxydation, sondern auch durch ihre intensiv gelbe Farbe. Man durfte annehmen, dass letztere durch die Diphenylengruppe hervorgerufen sei; liefert doch auch das von Klinger und Spiecker zuerst dargestellte Biphenylbiphenylenäthen intensiv gelb gefärbte Lösungen. Ich habe durch eine nähere Untersuchung dieser Körper festgestellt, dass sie nicht Pinakoline sind; zu diesem Zweck habe ich sowohl

[1] Berl. Ber. 29, 734.

die bekannten Benzpinakoline wie auch Biphenylenbiphenyl- und Dibiphenylenpinakolin dargestellt. Im Besitze dieses Materials, glaubte ich der Konstitutionsfrage der Pinakoline näher treten zu müssen.

Durch genaue Untersuchung, besonders des Dibiphenylenpinakolin, hoffte ich die wahre Konstitution der aromatischen Pinakolins zu ermitteln.

Von den

Pinakolinen der Fettreihe

ist das gewöhnliche Pinakolin $C_6H_{12}O$ am besten untersucht. Das durch Reduktion aus Aceton gewonnene Pinakon $C_6H_{14}O_2$ giebt unter Wasserabspaltung einen Körper $C_6H_{12}O$[1]. Ch. Friedel hielt das Pinakon für ein Isoglykol und schrieb ihm die Konstitution $(CH_3)_2 = C.OH - C.OH(CH_3)_2$ zu; das Pinakolin sollte aus demselben nach Friedel und Silva[2] auf folgende Weise entstehen:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2:C.OH\\ \qquad\quad |\\ (CH_3)_2:C.OH\end{array} - H_2O = \begin{array}{l}(CH_3)_2:C\diagdown\\ \qquad\quad |\quad\ \ \rangle O.\\ (CH_3)_2:C\diagup\end{array}$$

Durch Oxydation erhielten dieselben Chemiker aus dem Pinakolin[3] eine der Valeriansäure isomere Säure — Pivalinsäure — die nach folgender Gleichung entstanden sein sollte:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2:C\diagdown\\ \qquad\quad |\quad\ \ \rangle O\\ (CH_3)_2:C\diagup\end{array} = \begin{array}{l}(CH_3)_2:C\diagdown\\ \qquad\quad |\quad\ \ \rangle O\\ CH_3:COH.\end{array}$$

Buttlerow[4] wies nach, dass die Pivalinsäure identisch mit der von ihm dargestellten Trimethylessigsäure sei. Da er nun nicht annehmen wollte, dass eine Atomumlagerung gerade bei der Oxydation stattfinde, so schrieb er dem Pinakolin die Formel $(CH_3)_3C - C:O.CH_3$ zu; es sollte aus dem Pinakon (Tetramethylglykol) durch Wasserabspaltung unter gleichzeitiger intramolekularer Verschiebung entstanden sein.

---

[1] Annal. 114. 56.

[2] Compt. rend. 76. 226.

[3] Compt. rend. 77. 48.

[4] Annal. 173. 358 und 174. 125.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2:C.OH \\ | \\ (CH_3)_2:C.OH\end{matrix} \quad -H_2O = \quad \begin{matrix}(CH_3)_3C \\ | \\ CH_3-C:O.\end{matrix}$$

Den Beweis für die von ihm dem Pinakolin zuerteilte Formel erbrachte er, indem er aus dem Chlorid der Trimethylessigsäure mit Zinkmethyl das Pinakolin synthetisch darstellte.

$$(CH_3)_3C-C:OCl + \frac{Zn}{2}CH_3 = (CH_3)_3C-C:O.CH_3\,[1].$$

Es blieb noch zu entscheiden, ob dem Pinakon bereits die unsymmetrische Formel zukam oder ob es noch die dem Aceton entsprechende symmetrische Konstitution besass.

Tetramethyläthylenoxyd $(CH_3)_2:\overset{O}{C}-\overset{}{C}(CH_3)_2$ lässt sich nach Estekew[2] aus $(CH_3)_2:\overset{Cl}{C}-\overset{OH}{C}:(CH_3)_2$ mit festem Kali und wenig Wasser erhalten; es verbindet sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu Pinakon.

Das Pinakon giebt nach Linnemann[3] und Bouchardat[4] neben einigen Zwischenprodukten einen Kohlenwasserstoff C_6H_{14}. Zincke und Thörner[5] glauben, dass letzterer nach folgender Gleichung entsteht:
$(CH_3)_2:C(OH)-C(OH)(CH_3)_2 = (CH_3)_2:CH-CH(CH_3)_2$.
Aus dem Pinakolin $(CH_3)_3C-COCH_3$ sollte $(CH_3)_3C-CH_2CH_3$ gebildet werden. Aus Pinakon entstände demnach das symmetrische und aus dem Pinakolin das unsymmetrische Tetramethyläthan.

War das Pinakolin wirklich C—CO also ein Keton, so durfte bei der Reaktion mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin die Entstehung eines Oxims resp. Hydra-

[1] Delacre behauptet neuerdings (Compt. rend. 123, 245), dass das von Boutlerow dargestellte Pinakolin verschieden von dem gewöhnlichen sei.

[2] X. 14. 391

[3] Jahresbericht 1871. 423.

[4] Jahresbericht 1872. 350.

[5] Thörner, Dissertation „Über einige Derivate des Paratolylketons".

zons erwartet werden. Janny[1] hat das Oxim aus dem Pinakolin mit Hydroxylamin, Couturier[2] aus dem entsprechenden Ketonchlorid mit Hydroxylamin erhalten.

Die aromatischen Pinakoline.

Während Linnemann[3] aus Benzophenon durch Reduktion mit Natriumamalgam einen sekundären Alkohol das Benzhydrol $(C_6H_5)_2CH(OH)$ erhielt, beobachtete derselbe bei der Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure die Entstehung eines Benzpinakons $(C_6H_5)_2:C(OH)-C(OH)(C_6H_5)_2$; aus letzterem erhielt er bei der Behandlung mit Benzoylchlorid einen Körper (Benzpinakolin), der sich zu Benzophenon verhielt wie Pinakolin zum Aceton.

Die aus den Homologen des Benzophenons erhaltenen Pinakone sind zum Teil wenig untersucht. Schmidt und Fieberg[4] erhielten aus Propylphenylketon $(C_6H_5)-C:O-C_3H_7$ das Pinakon

$$\begin{array}{l}(C_6H_5).C(OH)-C_3H_7\\ \quad\quad|\\ (C_6H_5).C(OH)-C_3H_7\end{array}$$

Th. D. Barry[5] aus Äthylphenylketon $(C_6H_5)-CO-C_2H_5$ das Pinakon:

$$\begin{array}{l}C_6H_5.C(OH)-C_2H_5\\ \quad\quad|\\ C_6H_5.C(OH)-C_2H_5.\end{array}$$

Genauer untersucht sind die von Thörner und Zincke[6] erhaltenen Reduktionsprodukte des Tolylphenylketons.

Mit Zink und Salzsäure erhielten sie je nach den Bedingungen zwei verschiedene aber isomere Körper, die von ihnen α und β-Pinakolin genannt werden. Vom α-Pina-

[1] Berl. Ber. 15. 2780.
[2] Annal. de chim. [6] 26. 452.
[3] Annal. 133. 1; Supplementband (3. 374.)
[4] Berl. Ber. 1873. 499.
[5] Berl. Ber. 1873. 1006.
[6] Chem.Centr.-Blatt 1877. 84 und auch Dissertation von Thörner. Annal. 189. 83.

kolin nahmen dieselben Forscher an, dass demselben eine dem Pinakon verwandte also symmetrische Konstitution zukomme, weil es bei der Oxydation zwei Moleküle Tolylphenylketon liefert.

Das β-Pinakolin lieferte bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure einen Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{26}$, den sie sich aus dem Pinakolin durch Austausch eines Carbonylsauerstoffs gegen zwei Atome Wasserstoff entstanden denken. Die Oxydation des β-Pinakolins führte zu einer Säure $C_{26}H_{20}O_2$ — Pinakolinsäure, die sich zum Tolylphenylketon verhält wie Trimethylessigsäure zum Aceton.

Von denselben Forschern folgen weitere Untersuchungen, die den Zweck verfolgen, näheren Aufschluss über die Isomerie der beiden Pinakoline zu geben. Zincke. Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Hydro- und Isohydrobenzoin; Pinakone und Pinakoline[1]. Thörner — Derivate des Paratolylphenylketons[2]. Thörner. Untersuchungen über Derivate des Paratolylketon 1) Chlorderivate[3]; 2) über die durch nascierenden Wasserstoff entstehenden isomeren Pinakoline[4].

Thörner und Zincke[5] stellten dann die dem Benzophenon entsprechenden beiden Benzpinakoline dar. Durch Schmelzen des Benzpinakons erhielten sie, wenn auch in geringer Ausbeute, das α-Benzpinakolin, während beim Behandeln des Benzpinakons mit wasserentziehenden Mitteln (Benzoylchlorid) das β-Benzpinakolin entstand. Wurde eine alkoholische Lösung von Benzophenon mit Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure reduziert, so entstand neben Benzpinakon sowohl α- wie β-Benzpinakolin; je

[1] Chem. Centr.-Blatt 1877. 99 und Berl. Ber. 9. 1769.
[2] Chem. Centr.-Blatt 1877. 84 und Berl. Ber. 9. 1739.
[3] Chem. Centr.-Blatt, 1877. 84.
[4] Ebendas. und Annal. 189. 83.
[5] Berl. Ber. 10, 1473; 11, 65; 11, 1396.

nach den Bedingungen entstand vorwiegend die α- resp. die β-Modifikation. Sie wiesen die Identität ihres α-Benzpinakolins mit dem von Behr[1] durch Oxydation von Tetraphenyläthen erhaltenen Tetraphenyläthenoxyd nach. Während sich die α-Form leicht in die β-Modifikation verwandeln lässt, konnte die Rückbildung von α- aus β-Form nicht erwirkt werden.

Auf Grund von Oxydationsversuchen sowie auch von den Ergebnissen der Reduktion nehmen sie für das α-Benzpinakolin eine symmetrische, für das β-Benzpinakolin eine unsymmetrische Konstitution an. Nun erwähnen sie einen isomeren Körper, den sie beim Schmelzen von Benzpinakon erhalten haben wollen. Sie erklären ihn für identisch mit dem Linnemann'schen Benzhydroläther, der sich beim Erhitzen von Benzhydrol bildet[2]. Nach Linnemann besitzt er die Formel $C_{26}H_{22}O$ und entsteht nach Gleichung:
$2\ (C_6H_5)_2 : CH(OH) = H_2O + (C_6H_5)_2 : CH - O - CH : (C_6H_5)_2$, während nach Zincke und Thörner seine Bildung aus Benzhydrol wie folgt darzustellen ist:

$$\text{I. } 2\ (C_6H_5)_2CH(OH) - (C_6H_5)_2CH_2 + (C_6H_5)_2CO + H_2O.$$

$$\text{II. } (C_6H_5)_2CH(OH) + (C_6H_5)_2CO = C_{26}H_{20}O + H_2O.$$

Sie sind geneigt, ihn als das innere Anhydrid des Benzpinakons zu betrachten

$$\begin{array}{c}(C_6H_5)_2C - C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ O\end{array}$$

, während das α-Benzpinakolin dessen Äther sein soll:

$$\begin{array}{ccc}(C_6H_5)_2 : C & - O - & C : (C_6H_5)_2 \\ | & & | \\ (C_6H_5)_2C & - O - & C : (C_6H_5)_2.\end{array}$$

Kennzeichnend für den Benzhydroläther bezw. den aus Pinakon erhaltenen Körper ist nach Thörner und Zincke, dass er durch Acetylchlorid leicht und glatt in β-Benzpinakolin übergeführt wird.

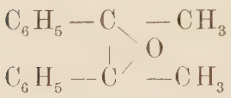
[1] Berl. Ber. 5, 277.

[2] Annal. 133. 6.

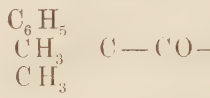
Nach Paal[1] führt das Behandeln einer ätherischen Lösung von Benzophenon mit Zinkstaub und der theoretischen Menge Acetylchlorid zum α-Benzpinakolin, während bei überschüssigem Acetylchlorid das β-Pinakolin erhalten wird.

Thörner und Zincke[2] zogen später Acetophenon in den Kreis der Untersuchung. Von den drei möglichen Pinakolinen vermochten sie jedoch nur das dritte in reiner Form zu fassen.

I.



II.



III.

Nach Maurice Delacre[3] kann das β-Benzpinakolin nicht nach der Formel $(C_6H_5)_3C-CO-C_6H_5$ konstituiert sein, weil es mit Phenylhydrazin nicht reagiert. Als ferneren Beweis führt er an, dass sich mit Hülfe von Zinkäthyl Wasserstoff in die Verbindung einführen lässt und man zu einem Alkohol gelangt, der sehr leicht Wasser abspalten und in Tetraphenyläthen übergehen soll. Diesem Alkohol könne doch unmöglich die Formel $(C_6H_3)_3C-CH(OH)C_6H_5$ angehören und dürfte mithin für das β-Benzpinakolin eine symmetrische Konstitution als bewiesen betrachtet werden. Hierdurch wurde die Frage nach der Konstitution des α-Benzpinakolin natürlich wieder eine offene. Durch eine grössere Untersuchung sucht Delacre[4] den Beweis zu führen, dass auch das α-

[1] Berl. Ber. 17. 911.

[2] Berl. Ber. 11. 1988.

[3] Bull. d. soc. chim. [3] 4. 470 und Berl. Ber. 23 c. 769,

[4] Bull. de. l'acad. rcy. des sciences etc. de Belgique, 3. Serie, 21. 541.

Benzpinakolin symmetrisch konstituiert sei, dasselbe soll jedoch die doppelte Molekulargrösse besitzen und mithin den wahren Äther des Benzpinakons vorstellen.

Reduziert man nämlich α-Benzpinakolin, in Amylalkohol gelöst, mit Natrium, so soll man leicht einen Alkohol $C_{52}H_{42}O$ erhalten. Aus Benzol erhält man denselben mit zwei Molekülen Krystallbenzol in nicht genau messbaren, weil leicht verwitternden, Krystallen. Dieser Alkohol soll sich bei längerem Erhitzen mit Acetylchlorid in β-Benzpinakolin und Tetraphenyläthan spalten. Der Körper konnte in folgender Weise entstanden sein:

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2:C \diagdown \\ \quad | \quad \rangle O \\ (C_6H_5)_2:C \diagup \end{array} = \begin{array}{l} (C_6H_5)_2:C-OH \\ \qquad\quad | \\ (C_6H_5)_2:CH; \end{array} \quad \begin{array}{l} (C_6H_5)_2:C-O \\ \qquad\quad | \\ (C_6H_5)_2:CH \end{array}$$

$$+ \begin{array}{l} OH-C:(C_6H_5)_2 \\ \qquad | \\ \quad HC:(C_6H_5)_2 \end{array} = \begin{array}{l} (C_6H_5)_2:C-O-C(C_6H_5)_2 \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ (C_6H_5)_2\ CH \quad HC(C_6H_5)_2 \end{array} + H_2O.$$

Es wäre aber wenig einleuchtend, warum der gebildete tertiäre Alkohol schon durch 2prozentiges Natriumalkoholat ätherifiziert wird. Der Alkohol muss nach Ansicht Delacres demnach aus einem Körper mit zwei Sauerstoffatomen $C_{52}H_{40}O_2$ entstanden sein.

Die von Delacre zur Bestätigung dieser Ansicht nun angewandten phys. Methoden zur Bestimmung der Molekulargrösse sprachen aber unzweideutig für Verbindungen mit etwa 26 Kohlenstoffatomen; trotzdem ändert D. seine Ansicht nicht, sondern er glaubt, dass in diesem Falle die phys. Methoden anormale (zu niedrige) Zahlen geliefert haben.

Die bei Beginn dieser Arbeit herrschenden Ansichten sind kurz die folgenden:

Nach Zincke und Thörner kommt dem Benzhydroläther die Konstitution $\begin{array}{l} C_6H_5-C \diagdown\ -C_6H_5 \\ \qquad\ | \quad \rangle O \\ C_6H_5-C \diagup\ -C_6H_5 \end{array}$ dem α-Benz-

pinakolin die Formel
$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2 = C - O - C = (C_6H_5)_2 \\ \quad\ | \qquad\quad | \\ (C_6H_5)_2 = C - O - C = (C_6H_5)_2 \end{array}$$
zu.

Das β-Benzpinakolin soll folgende Konstitution $(C_6H_3)_3 C - CO - C_6H_5$ besitzen, trotzdem bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure das — wie Anschütz[1] unzweifelhaft bewiesen — symmetrische Tetraphenyläthan entsteht. Während Delacre in Übereinstimmung mit Zincke das α-Benzpinakolin für den Äther des Benzpinakons hält, glaubt er für das β-Benzpinakolin die symmetrische Formel

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2 = C - C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$$

als zutreffend bewiesen zu haben.

Bei diesen Widersprüchen schien es geboten, die Frage der Isomerie der Pinakoline teils durch sorgfältiges Wiederholen der sich widersprechenden resp. unwahrscheinlichen Versuche, teils durch Heranziehen neuer, zur Entscheidung der Frage besser geeigneter Körper in befriedigender Weise zu lösen.

α- und β-Benzpinakolin wurde nach Paal[2] — Behandeln einer ätherischen Lösung von Benzophenon mit Zinkstaub und Acetylchlorid — gewonnen; ein Biphenylenbiphenylpinakolin konnte auf diese Weise aus einem Gemisch von Diphenylketon und Diphenylenketon nicht erhalten werden. Man erhält dasselbe beim Oxydieren des durch Klinger und Spiecker zuerst bekannt gewordenen Biphenylenbiphenyläthylen.

Hanriot und St. Pierre[3] gewannen aus Triphenylmethan, Kalium und Benzoylchlorid einen Körper $C_{26}H_{18}O$, der denselben Smp. zeigt wie das von mir dargestellte Pinakolin $C_{26}H_{18}O$; sie schreiben ihm aber irrtümlich

[1] Annal. 235. 214.

[2] Berl. Ber. 17, 911.

[3] Bull. soc. chim. [3] 1, 374 u. B. B. 22, 439 u. 660.

die Konstitution $(C_6H_5)CO - C_6H_3 : (C_6H_5)_2$ zu! Es gelang mir, die Identität beider Körper zu beweisen; ich habe das zu meinen Versuchen dienende Pinakolin grösstentheils aus Triphenylmethan gewonnen.

Das Dibiphenylenpinakolin konnte sowohl durch Reduktion von Biphenylenketon mit Zinkstaub und Acetylchlorid wie auch durch Oxydation von Dibiphenylenäthen mit Chromsäure erhalten werden. Auch Gräbe hat das Dibiphenylenäthen oxydiert[1]; er erwähnt einen Körper, der nach seinen Analysen der Formel $C_{39}H_{26}O_2$ entsprechend zusammengesetzt sein soll. Dieser Körper ist weiter nichts wie Dibiphenylenpinakolin, gerade so wie der Körper, den Gräbe und Stindt[2] aus dem Dibiphenylenäthenbromid durch Erhitzen mit Wasser erhalten haben.

Zur Entscheidung der Konstitutionsfrage wurden vor allem die neudargestellten Pinakoline benutzt und hat sich besonders das Dibiphenylenpinakolin hierbei als sehr geeignet erwiesen.

Nach Thörner und Zincke verläuft die Reduktion des α- wie β-Benzpinakolins unter Bildung von Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$, der, wie Anschütz nachwies, das symmetrische Tetraphenyläthan vorstellt; bei der Behandlung des β-Benzpinakolins mit alkoholischem Kali wurde das Molekül unter Wasseraufnahme in Triphenylmethan und Benzoesäure gespalten.

Bei der analogen Reduktion des Biphenylbiphenylenpinakolins $C_{26}H_{18}O$ erhielt ich einen Kohlenwasserstoff, der verschieden war vom isomeren Biphenylbiphenylenäthen $C_{26}H_{18}$. Käme dem Pinakolin die symmetrische Formel $(C_6H_5)_2\overset{O}{\diagup\diagdown}C - C(C_6H_4)_2$ zu, so hätten wir entweder $C_{26}H_{18}(C_6H_5)_2C = C(C_6H_4)_2$ oder $C_{26}H_{20}(C_6H_5) = CH - CH(C_6H_4)_2$ erhalten müssen.

[1] Annalen 290, 238.

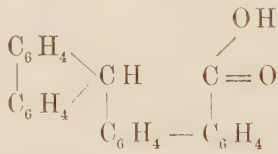
[2] Annalen 291. 1.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wurde das Pinakolin in Benzoesäure und Biphenylenphenylmethan gespalten.

Das Dibiphenylenpinakolin $C_{26}H_{16}O$ lieferte bei der Reduktion einen in weissen Nadeln krystallisierenden Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$, der von dem in roten Nadeln krystallisierenden isomeren Dibiphenylenäthen verschieden war. Käme dem Pinakolin $C_{26}H_{16}O$ die auf den ersten Blick wahrscheinlichste symmetrische Konstitution zu, so hätte man $C_{26}H_{16}(C_6H_4)_2C=C(C_6H_4)_2$ oder $C_{26}H_{18}(C_6H_4)_2CH-CH(C_6H_4)_2$ erwarten dürfen.

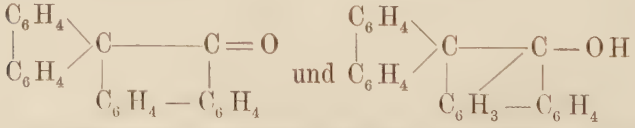
Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali gab das Dibiphenylenpinakolin eine Säure $C_{26}H_{18}O_2$, also mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatomen; eine Spaltung war hier nicht eingetreten. Da nun eines der Äthankohlenstoffatome bis auf eine Valenz zur Bildung von Carboxyl verwandt wird, so müssen mit dem anderen Kohlenstoffatom drei Benzolkerne verknüpft sein.

Diese Säure besitzt folglich die Konstitution



Beim Erhitzen geht dieselbe unter Austritt von Wasser wieder glatt in das Pinakolin über. Ihre Bildung lässt sich aus beiden für das unsymmetrische Pinakolin möglichen Formeln ohne weiteres erklären:

I. II.

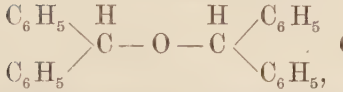


Es fragt sich nun noch, ob für die β-Pinakoline die Keton-(I) oder die Hydroxyl-Formel (II) vorzuziehen ist. Ich halte die I. Formel für die wahrscheinlichere, weil die Entstehung des Biphenylenbiphenylpinakolins aus Tri-

phenylmethan, Kalium und Benzoylchlorid für sie spricht[1]. Eigentümlich ist nur, dass der Ketonsauerstoff mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin nicht reagiert, doch finden wir diese Verhältnisse auch bei andern Ketonen wieder[2]. Mit demselben Recht kann übrigens gegen die Hydroxylformel die Indifferenz der β-Pinakoline gegen Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid geltend gemacht werden.

Experimenteller Teil.

Benzhydroläther



$C_{26}H_{22}O$.

Das Benzhydrol wurde nach Linnemann aus Benzophenon durch Reduktion mit Natriumamalgam in sehr guter Ausbeute gewonnen. Aus dem reinen aus Ätherpetroläther krystallisierten Benzhydrol wurde dann der Benzhydroläther nach verschiedenen Methoden dargestellt.

1. Benzhydrol für sich erhitzt.

10 g Benzhydrol 15 Stunden lang zum Sieden erhitzt; eine stärkere Wasserabscheidung war nicht zu bemerken. Nach dem Abkühlen mit wenig Alkohol aufgenommen; es schieden sich bald weisse Kryställchen vom Schmelzpunkte 108—109,5 ° in Menge von 0,5 g ab. Der durch einmaliges Umkrystallisieren gereinigte, bei 109—110 ° schmelzende Körper gab bei der Analyse: 0,1510—0,4939 CO_2 und 0,0865 H_2O = 89,21 % C und 6,35 % H.

2. Benzhydrol mit Benzophenon erhitzt.

Hier sollte nach Zincke und Thörner der mit Benzpinakolin isomere Körper $C_{26}H_{20}O$ entstehen.

[1] Die Formel II zieht Biltz (s. S. 105) bei Triphenylpinakolin der I. Formel vor; er hält den Körper für Triphenylvinylalkohol.

[2] Berl. Ber. 23, 2772.

5 g Benzhydrol mit 5 g Benzophenon etwa 12 Stunden zum Sieden erhitzt; gleich im Anfang war eine stärkere Wasserabspaltung zu bemerken. Die am Schluss bräunliche Masse mit 20 cc Alkohol aufgenommen und von dem nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystallpulver abfiltriert. Erhalten 2,5 g Produkt, das nach häufigem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 108—109,5 ° zeigt. Mit Acetylchlorid[1] erhitzt, gab es kein β-Benzpinakolin; es hat also nicht der von Zincke und Thörner beschriebene dem Benzpinakolin isomere Körper vorgelegen.

3. Benzhydrol mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt.

Etwa 5 g Benzhydrol mit einer Mischung von 10 g Schwefelsäure und 20 g Wasser zwei Tage lang auf etwa 180 ° erhitzt. Es wurde eine grössere Menge gelblich gefärbter, nach häufigem Umkrystallisieren bei 108—109 ° schmelzender Krystalle erhalten.

Analyse:

1. 0,18784 bei 115 ° getrockneter Substanz gab 0,6117 CO_2 und 0,1063 H_2O = 88,92 % C und 6,28 % H.

2. 0,17841 bei 115 ° getr. Substanz gab 0,5828 CO_2 und 0,1010 H_2O = 89,10 % C und 6,29 % H.

4. Benzhydrol mit Benzilsäure erhitzt.

Dieser Versuch wurde ausgeführt, um eventuell zum Benzilsäurebenzhydroläther zu gelangen, wofür Standtke[2] irrtümlich die Säure $C_{40}H_{30}O_4$ gehalten hatte.

Als 5 g Benzhydrol mit 2,5 g Benzilsäure auf etwa 250 ° erhitzt wurden, trat starke Wasserabspaltung und nachher auch Gasentwickelung ein. Die nach dem Erkalten zähe braune Masse löste sich beim Übergiessen

[1] Siehe auch später.

[2] Berl. Ber. 22. 1211.

mit 25 cc Alkohol auf, um aber bald ein weisses krystallinisches Pulver abzuscheiden, welches nach einigem Stehen abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurde.

Aus heissem Alkohol schied es sich beim Erkalten in weissen, spiessigen, bei 108—110° schmelzenden Krystallen ab. Von der noch aus Benzol-Alkohol umkrystallisierten, bei 109° schmelzenden Substanz gaben bei der Analyse: 0,22807 0,7441 CO_2 und 0,1290 H_2O = 88,98 % C und 6,28 % H.

Die Analyse des auf verschiedene Weise dargestellten Benzhydroläthers hat ergeben:

Ber. f. $C_{26}H_{22}O$:	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
% C = 89,14	89,21	88,92	89,10	88,98
% H = 6,28	6,35	6,28	6,29	6,28

während für die Formel $C_{26}H_{20}O$ — 89,65 % C und 5,75 % H verlangt wird.

Meine Analysen, wobei der Wasserstoff sehr genau gefunden wird, sprechen ganz unzweideutig für die wasserstoffreichere Formel $C_{26}H_{22}O$.

Hiermit stimmt überein, dass es mir nicht gelungen ist, den Benzhydroläther durch Erwärmen mit Acetylchlorid in β-Benzpinakolin überzuführen; zum Teil blieb er unverändert, zum Teil entstanden Verbindungen, die bei der Destillation mit Wasserdampf in Benzhydrol übergehen.

Ich muss demnach die von Thörner und Zincke aus Benzpinakon erhaltene Substanz als vom Benzhydroläther verschieden betrachten.

Das Molekulargewicht des Benzhydroläthers ergab sich aus der Siedepunktserhöhung einer Acetonlösung zu 362; berechnet für $C_{26}H_{22}O = 349$. Die Erhöhung einer 2,96proz. Lösung betrug 0,137°; Konstante des Acetons, gleich 16,7 genommen.

Als charakteristisch sowohl für Benzhydrol wie für

Benzhydroläther ist zu erwähnen, dass sie sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv gelbroter Farbe lösen.

Benzpinakon.

Nach Zagumeny wird Benzophenon mit granuliertem Zink und Eisessig reduziert und das erhaltene Produkt aus Eisessig nur einmal krystallisiert, um eine Verunreinigung mit dem beim Erhitzen mit Eisessig entstehenden Benzpinakolin zu vermeiden. Nach Zagumeny schmilzt das reine Pinakon bei 168°. Die von mir erhaltene (pinakolinhaltige) Substanz schmolz bei 186—188° (bei 160° ins Bad gebracht). Die Analyse dieses Pinakons zeigt, dass ihm eine wasserärmere Verbindung beigemengt ist.

Analyse: 0,17388 der 2 Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab 0,5459 CO_2 und 0,0951 H_2O = 85,63 % C und 6,07 % H.

Ber. f. $C_{26}H_{20}O$:	für $C_{26}H_{22}O_2$:	Gefunden:
% C 89,65	85,18	85,63
% H 5,76	6,08	6,07

Thörner und Zincke geben den Schmelzpunkt ihres Pinakons zu 185—186° an; durch Schmelzen soll daraus α-Benzpinakolin entstehen. Mir will es scheinen, als ob das bei 186° schmelzende Pinakon bereits α-Benzpinakolin vor dem Schmelzen enthält; von den Zersetzungsprodukten des Pinakons lässt es sich eben leichter wie von ihm selbst trennen.

Benzpinakon für sich erhitzt.

5 g desselben auf 135—145° erhitzt; bald trat Wasserabspaltung und nachher auch teilweises Schmelzen der Substanz ein. Nach sechsstündigem Erhitzen ist alles zu einer hellgelben Flüssigkeit geschmolzen, die nach dem Abkühlen mit etwa 20 cc kaltem Alkohol aufgenommen wurde. Es schieden sich nach kurzem Stehen kleine, weisse, bei 198—200° schmelzende Kryställchen ab.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-

Alkohol stieg der Smp. auf 200—202°; die Substanz, von der 0,3 g erhalten wurde, dürfte wohl α-Benzpinakolin vorstellen.

Aus dem Rest der Lösung wurde vergebens versucht, einen Körper vom Smp. 107° zu isolieren. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde die rückständige Substanz mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt, der Äther gab 2,7 g Rückstand, der zum grössten Teil aus Benzophenon bestand, weil er auf Zusatz eines Benzophenonkrystalls zum grössten Teil erstarrte und mit Phenylhydrazin das für Benzophenon charakteristische bei 137° schmelzende Hydrazon gab. Benzhydrol schien vorhanden zu sein, weil die Masse mit konzentrierter Schwefelsäure sich stark rot färbte, doch konnte es nicht leicht isoliert werden. Thörner und Zincke, die ihr Pinakon jedenfalls höher erhitzten, werden aus den Spaltungsprodukten Benzophenon und Benzhydrol jedenfalls den Benzhydroläther erhalten haben und dürfte die von denselben Forschern isolierte, bei 107° schmelzende, Substanz unreiner Benzhydroläther gewesen sein.

Die Benzpinakoline.

α-Benzpinakolin.

Nach der Vorschrift von Paal erhielt ich auch bei genauer Befolgung vorwiegend die bei 180° schmelzende β-Form neben wenig α-Benzpinakolin. Die günstigsten Resultate wurden erhalten, wenn zur siedenden, mit Zinkstaub versetzten, ätherischen Lösung des Benzophenons die theoretische Menge Acetylchlorid tropfenweise zugesetzt wurde. Zur Trennung von β-Benzpinakolin hat sich Eisessig als Lösungsmittel vorzüglich bewährt. Das auf diese Weise dargestellte, aus Benzol-Alkohol mehrmals umkrystallisierte Präparat schmolz übereinstimmend mit den Angaben von Zincke und Thörner

bei 205—206° (uncorr.) Bei der Analyse der reinsten, bei 120° getrockn. Subst. gaben 0,19942 g — 0,6559 CO_2 und 0,1041 H_2O.

Ber. f. $C_{26}H_{20}O$:	Gefunden:
% C = 89,65	89,57
% H = 5,76	5,79

Das Molekulargewicht fand ich aus der Siedepunktserhöhung einer Acetonlösung zu 328; berechnet für $C_{26}H_{20}O = 347$.

Angewandt Aceton 52,7 g; Konstante des Acetons = 16,7; 1,096 g Substanz = 2,08 prozentige Lösung verursachten 0,106° Erhöhung des Siedepunkts.

Zu demselben Molekulargewicht führt nach Delacre sowohl die Raoult'sche Methode der Gefrierpunktserniedrigung wie die Beckmann'sche der Siedepunktserhöhung.

Trotzdem schreibt Delacre dem α-Benzpinakolin die doppelte Molekulargrösse zu, weil er bei der Reduktion mit Amylalkohol und Natrium daraus einen Körper $C_{52}H_{42}O$ vom Smp. 208° erhalten hat. Bei der Wiederholung dieses Versuches erhielt auch ich diesen Körper (Smp. 210°); er ist nach meinen Untersuchungen aber zweifellos identisch mit Tetraphenyläthan (Smp. nach Anschütz 209°).

α-Benzpinakolin mit Natrium in Amylalkohollösung reduziert.

3,5 g α-Benzpinakolin in 30 g Amylalkohol siedend gelöst, zur siedend heissen Lösung 1 g Natrium in kleinen Stückchen nach und nach zugegeben. Das Natrium löst sich unter Wasserstoffentwickelung schnell auf, wobei die Flüssigkeit sich bräunlich färbt. Beim Abkühlen scheiden sich sehr bald Nadeln ab, die an Menge rasch zunehmen. Nach etwa einer Stunde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Erhalten 2,6 g hübscher weisser, bei 209—210° scharf schmelzender Nadeln. Dieselben veränderten beim Umkrystallisieren ihren Schmelz-

punkt nicht mehr, sie sind also einheitlich. Aus Benzol erhält man schöne, durchsichtige, kompakte Krystalle, die an der Luft rasch verwittern. Die durch Abwischen mit Filtrierpapier und kurzes Verweilen im Vakuum vom anhaftenden Benzol getrennten Krystalle verloren bei 110 bis 130° 18,44 % Krystallbenzol; berechnet $C_{26}H_{22} + C_6H_6 = 18{,}97$ %.

Die zerriebene und bei 130° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung:

Analyse.

1. 0,16738 — 0,5721 CO_2 und 0,0997 H_2O
2. 0,14544 — 0,4979 „ „ 0,0863 „

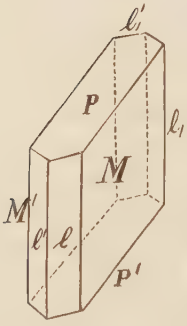
Ber. f. $C_{26}H_{22}$:	Gefunden:	
% C = 93,40	1. 93,22	2. 93,39
% H = 6,60	6,60	6,59
	99,82	99,98

Es liegt zweifellos Tetraphenyläthan vor. Die Krystalle haben die Eigenschaft, von ihrem Lösungsmittel eine geringe Menge festzuhalten resp. einzuschliessen. Aus Amylalkohol erhaltene, mit gewöhnlichem Alkohol gewaschene Krystalle waren geruchlos; erhitzte man dieselben im Reagensglase zum Schmelzen, so trat der Geruch von Amylalkohol stark hervor. Die nicht zerkleinerten Krystalle verloren beim halbstündigen Erhitzen auf 114° nur 0,1 % an Gewicht; beim ferneren halbstündigen Erhitzen auf 140—155° war das Gewicht absolut konstant geblieben. Trotzdem enthielten die Krystalle noch Amylalkohol, wie sich beim Erhitzen zum Schmelzen zeigte. Aus Aceton-Alkohol erhaltene Krystalle verloren beim ¾ stündigen Erhitzen auf 135—140° absolut nichts an Gewicht; bei der Verbrennung wurde 92 % C, 6,35 % H und mithin 1,65 % Sauerstoff erhalten. Wurde eine Probe im Reagensglase erhitzt, so trat kurz vor dem Schmelzen Knistern ein und der Geruch nach Aceton machte sich deutlich bemerkbar. Delacre hat die aus

Eisessig krystallisierte Substanz analysiert, ohne vorher vermutlich den anhaftenden resp. eingeschlossenen Eisessig zu entfernen und ist infolge des gefundenen Sauerstoffgehalts zur Aufstellung der falschen Formel $C_{52}H_{42}O$ verleitet worden; denn der Einwand, dass die von ihm erhaltene Substanz von der meinigen verschieden gewesen sein könne, ist hinfällig. Beide Substanzen haben denselben Schmelzpunkt, krystallisieren mit derselben Menge Krystallbenzol und weist auch die von A. Franc für Delacre ausgeführte aproximative Messung der aus Benzol krystallisierton Substanz auf die Identität mit dem von Hintze[1] für Anschütz gemessenen Tetraphenyläthan hin.

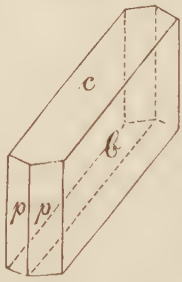
Vermeintlicher
Benzopinakolinalkohol
nach Franc.
System: monoklin.

$\beta = 111^{\circ}\,58'$



l : M			
l' : M'	61° 38′		
l_1' : M'			
l_1 : M			
l : l'	52° 6′		
l_1 : l_1'			
M : P			
M' : P	90° 5′		
M : P'			
M' : P'			
l : P		l : P'	
l' : P	70° 42′	l' : P'	109° 10′
l_1 : P'		l_1 : P	
l_1' : P'		l_1' : P	

Tetraphenyläthan
nach Hintze.
System: monosymmetrisch.



b = (010) ∞ P ∞
c = (001) O P
p = (100) ∞ P

110 : 110 = 50° 27′
110 : 010 = 64° 46′
001 : 110 = 72° 40′
110 : 111 = 23° 49′

Daraus Axenverhältnis
a : b : c = 0,49894 : 1 : 0,84183
$\beta = 70^{\circ}\,46'$

[1] Zeitschrift für Krystallogr. 9. 537.

Der von Delacre aus Schwefelkohlenstoff krystallisierte Körper soll eine sehr genaue Messung zulassen und habe ich mich deshalb bemüht, Tetraphenyläthan[1] aus diesem Lösungsmittel in messbaren Krystallen zu erhalten.

Die Krystalle, welche auf dem Lösungsmittel schwimmen, wachsen aber so leicht zusammen, dass meine Mühe leider vergeblich war.

Der von Delacre beschriebene Äther des Benzpinakolinalkohols $C_{52}H_{42}O$ erscheint für mich hiernach als ein, vielleicht mit α-Benzpinakolin verunreinigtes, Tetraphenyläthan; der Benzopinakolinalkohol existiert nicht und hiermit fällt auch Delacres Begründung der doppelten Molekularformel für das α-Benzpinakolin bis auf Weiteres weg.

Ich bin gespannt, welche Erklärung Delacre für die Spaltung des Tetraphenyläthans durch Acetylchlorid oder Jodwasserstoff in Tetraphenyläthan und β-Benzpinakolin giebt.

β-Benzpinakolin. $C_{26}H_{20}O$.

Die Behandlung einer ätherischen, mit Zinkstaub versetzten, Lösung von Benzophenon mit überschüssigem Acetylchlorid führt leicht und in guter Ausbeute zum β-Benzpinakolin. Als Nebenprodukt (etwa 10 %) konnte ich jedoch farblose kompakte Krystalle isolieren, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Smp. 220° zeigten. Wie die Analyse zeigt, ist dieser Körper Tetraphenyläthylen (Smp. 220—221°), denn 0,21613 g der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0,74486 CO_2 und 0,1177 H_2O.

---

[1] Tetraphenyläthan konnte ich leicht durch Reduktion einer Amylalkoholllösung von Tetraphenyläthen mit Natrium gewinnen.

Ber. f. $C_{26}H_{20}$:	Gefunden:
% C 93,96	93,95
% H 6,04	6,05
	100,00

Das reine β-Benzpinakolin schmilzt bei 180°; aus Benzol-Alkohol, aus Eisessig u. s. w. erhält man es in kleinen, verfilzten Nädelchen. Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150° wird es nicht verändert.

Das Molekulargewicht ergiebt sich aus der Siedepunktserhöhung einer Acetonlösung zu 324 statt der für $C_{26}H_{20}O$ berechneten 347. Die Siedepunktserhöhung beträgt bei

1,52 % Lösung	0,082°	M. G. = 309
3,04 „ „	0,158°	„ „ = 321
5,16 „ „	0,253°	„ „ = 341

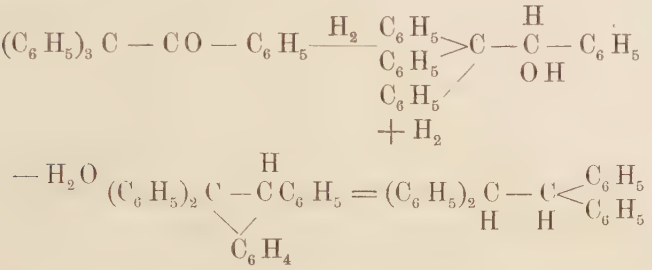
α- und β-Benzpinakolin besitzen also dieselbe Molekulargrösse; ihre Verschiedenheit muss folglich, wie man auch bisher annahm, in ihrem chemischen Bau begründet sein.

Delacre glaubt aber, auch dem β-Benzpinakolin eine sym. Konstitution zuschreiben zu müssen, da er daraus durch Zinkäthyl einen Alkohol und aus diesem durch Wasserabspaltung leicht Tetraphenyläthylen erhalten haben will. Ich deute diesen Versuch folgendermassen:

$$(C_6H_5)_3C-CO-C_6H_5,\ (C_6H_5)_3C-CH(OH).C_6H_5$$
$$-(C_6H_5)_2C-CHC_6H_5$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$C_6H_4$$

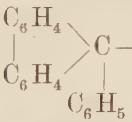
Das Endprodukt würde also nicht Tetraphenyläthen, sondern ein diesem isomerer und voraussichtlich sehr ähnlicher Kohlenwasserstoff sein. Diese Auslegung, die ihr Seitenstück und ihre Stütze in der Mitteilung über die aus Biphenylenbiphenyl- und Dibiphenylenpinakolin ent-

stehenden Reduktionsprodukte hat, lässt sich auch auf die Entstehung des sym. Tetraphenyläthans aus dem unsym. β-Benzpinakolin bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure anwenden:



Die konzentrierte Jodwasserstoffsäure wirkt nicht nur reduzierend, sondern auf den zuerst gebildeten Alkohol auch wasserentziehend[1].

Biphenylbiphenylenpinakolin.



Durch Behandeln eines Gemisches von Biphenyl- und Biphenylenketon mit Zinkstaub und Acetylchlorid konnte

[1] Delacres Originalabhandlung ist leider erst jetzt in meine Hände gelangt. Delacre scheint mit genügender Sicherheit nachgewiesen zu haben, dass bei der Behandlung von β-Benzpinakolin mit Zinkäthyl ein Alkohol und daraus mit Essigsäureanhydrid das Tetraphenylaethen entsteht. Einen mit dem letzteren isomeren Kohlenwasserstoff (dessen Analoge ich bei der Reduktion der andern Pinakoline gewonnen habe) hat er nicht beobachtet.

Es scheint nun fast, als ob die Reduktion und Wasserabspaltung beim β-Benzpinakolin anders verläuft als beim Dibiphenylen- oder Diphenylbiphenylenpinakolin; ich werde deshalb diese Frage experimentell zu beantworten streben und unter anderm auch die Reaktion mit Zinkäthyl auf die neuen Pinakoline ausdehnen.

das gemischte Pinakolin oder ein ihm entsprechendes Pinakonacetat nicht erhalten werden. Die Darstellung gelang aber durch vorsichtige Oxydation des von Klinger und Spiecker zuerst dargestellten Biphenylbiphenylenäthens, das man nach Kaufmann[1] auch aus Benzophenonchlorid und Fluoren gewinnen kann. Neben grösseren Mengen Benzophenon und Fluorenon erhält man bei der Oxydation etwa 20 % an Pinakolin.

Das Pinakolin schmilzt bei 172°; aus Aceton erhält man es je nach den Bedingungen in Blättchen oder in kompakten farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen.

Analyse: 0,20938 g der bei 110° getrockneten Substanz gab 0,69224 CO_2 und 0,09897 H_2O.

Ber. f. $C_{26}H_{18}O$:	Gefunden:
% C 90,17	90,17
% H 5,22	5,25

Dieses Pinakolin ist identisch mit dem von Hanriot und St. Pierre[2] aus Triphenylmethan, Kalium und Benzoylchlorid erhaltenen Körper, dem sie aber irrtümlich die Konstitution $(C_6H_5)-CO-C_6H_3=C(C_6H_5)_2$! zuschreiben. Überhaupt zeigte sich bei genauerer Untersuchung, dass obengenannte Abhandlung sowohl thatsächlich Falsches enthält als auch die Interpretationen von Grund aus unrichtig sind.

Das Pinakolin entsteht meiner Meinung nach folgendermassen. Aus Kalium und Triphenylmethan bildet sich unter Wasserstoffentwicklung Triphenylmetankalium, aus diesem bei weiterem Erhitzen unter erneuter Entwicklung von Wasserstoff Phenylbiphenylenkalium

[1] Berl. Ber. 29. 73.

[2] Bull. d. soc. chim. [3] 1. 774. Über die Einwirkung des Kaliums auf Triphenylmethan. Berl. Ber. 22 c. 439 und 660.

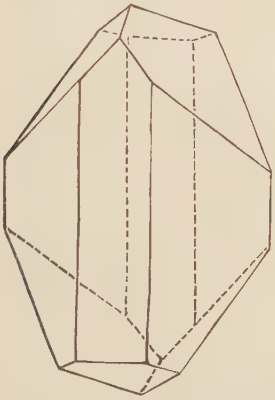
C_6H_4
C_6H_4—C—K und hieraus mit Benzoylchlorid
C_6H_5

C_6H_4
C_6H_4—CKa + $ClCOC_6H_5$
C_6H_5

das Pinakolin

C_6H_4
C_6H_4—C—CO—C_6H_5.
C_6H_5

Das Reaktionsprodukt ist eine braune schmierige Masse und nur mit der grössten Ausdauer lässt sich eine grössere Menge des Pinakolins herausarbeiten.



Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate erwiesen sich nach Messungen, die ich Herrn Prof. Buss verdanke, auch krystallographisch als identisch. Krystallsystem: monoklin;

$a : b : c = 0{,}7086 : 1 : 1{,}25\ 13$;

$\beta = 59^0\ 9'\ 40''$.[1]

Beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 150—160° wird das Pinakolin nicht verändert, ebensowenig durch Acetylchlorid. Durch alkoholisches Kali und, wie es scheint, auch durch Phenylhydrazin wird es in Benzoesäure und Phenyl-

[1] Die sehr ausführlichen Messungen, worunter auch die des sehr starken Lichtbrechungsvermögens wird Herr Prof. Busz in der Zeitschrift für Krystallographie veröffentlichen.

biphenylenmethan gespalten. Dies Verhalten, wie auch die Bildung aus Phenylbiphenylenmethankalium mit Benzoylchlorid zeigen, dass es dem β-Benzpinakolin analog konstituiert ist.

Behandlung mit alkoholischem Kali.

3 g mit 50 cc 5 % alkoholischer Kalilösung mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, der Alkohol zur Hälfte abdestilliert, mit gleichen Teilen Wasser verdünnt. Von der flockigen weissen Masse abfiltriert. Das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, mit Äther zweimal ausgeschüttelt, die Ätherlösung hinterlässt beim Verdunsten 0,8 g fast weisse krystallinische Substanz. Durch Sublimieren wurde 0,7 g schneeweisse, bei 122° schmelzende Benzoesäure gewonnen. Berechnete Menge Benzoesäure gleich 0,93 g.

Obige Abscheidung (1,5 g) krystallisiert aus Alkohol in bräunlichen spiessigen Nadeln vom Smp. 144,5—146°. Als diese Substanz mit 10 cc Jodwasserstoffsäure auf 200—205° sieben Stunden lang erhitzt, das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert wurde, erhielt ich ein farbloses bald erstarrendes Destillat; aus Benzol-Alkohol wurden 1 g bei 146—147° schmelzender Nadeln des Hemilian'schen Kohlenwasserstoffs erhalten.

Behandlung mit Phenylhydrazin.

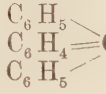
1 g des Pinakolins mit 2 g Phenylhydrazin 1½ Stunden lang auf 190—205° erhitzt; nach einigem Abkühlen mit Alkohol aufgenommen, von den sich bald abscheidenden Nadeln abfiltriert; erhalten 0,5 g vom Smp. 147—8°. Beim Umkrystallisieren aus Aceton-Wasser wurden lange weisse, einheitlich aussehende Nadeln vom Smp. 147,5—148,5° erhalten.

Analyse:

0,17156 der bei 120° getrockneten Substanz gab 0,5928 CO_2 und 0,09024 H_2O.

Ber. f. $C_{19}H_{14}$:	Gefunden:
% C = 94,19	94,23
% H = 5,81	5,83

Dieser Körper ist mit dem Hemilian'schen Kohlenwasserstoff Phenylbiphenylenmethan identisch[1]. Hanriot und St. Pierre scheint auf Grund von Oxydationsversuchen die Formel



richtiger zu sein.

Der aus dem Pinakolin erhaltene Kohlenwasserstoff soll, in Chloroform gelöst, zwei Atome Brom glatt addieren. Meine vorläufigen Versuche zeigten, dass Brom je nach den Bedingungen entweder nicht oder nur substituierend einwirkt. Behr[1] hat durch Bromieren in heisser Eisessiglösung ein Bromid $C_{19}H_{12}Br_2$, also ein Substitutionsprodukt, erhalten.

Es bedarf genauerer Untersuchungen, wie der von Hanriot und St. Pierre vorliegenden, um die bisherige Ansicht über die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs zu verwerfen.

Verhalten zu Jodwasserstoffsäure.

Sehr eigentümlich verhält sich das Pinakolin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure. Hierbei entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$, der in weissen Nadeln krystallisiert und bei 235° schmilzt.

3 g aus Triphenylmethan etc. dargestelltes Pinakolin mit 10 cc Eisessig und 10 cc rauchender Jodwasserstoffsäure 6 Stunden lang auf 140—150° 4 Stunden auf 170 bis 180° und noch 3 Stunden auf 180—185° erhitzt; erst jetzt schien die Reduktion beendet. Mit Alkohol und wässriger schwefeliger Säure das Produkt gewaschen, aus Benzol-Alkohol krystallisiert. Die erhaltenen (1,6 g)

[1] Berl. Ber. 7. 1208; 11. 202, 837.

[1] Berl. Ber. 5. 971.

weissen Nädelchen ändern ihren Smp. 234—5° bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr.

Analyse:

1. 0,22673 g bei 98° getrockneter Substanz gab 0,7852 CO_2 und 0,1117 H_2O;

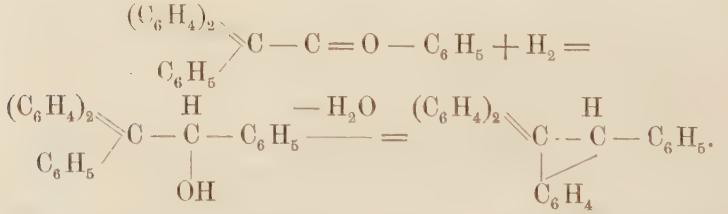
2. 0,18041 bei 115° getr. Substanz gab 0,6256 CO_2 und 0,0891 H_2O.

Ber. f. $C_{26}H_{18}$:	Gefunden:	
% C = 94,53	1. 94,46	2. 94,58
% H = 5,47	5,47	5,49
	99,93	100,07

Bei Anwendung von 10 cc Eisessig und 12 cc Jodwasserstoffsäure (von 54 %) auf 4 g Pinakolin musste zur vollständigen Reduktion 4 Stunden lang auf 230 -240° erhitzt werden.

Das durch Oxydation aus dem Biphenylbiphenylenäthen gewonnene Pinakolin lieferte denselben Kohlenwasserstoff.

Die Jodwasserstoffsäure wirkt demnach auf das Pinakolin nur sauerstoffentziehend; dieselbe Wirkung findet sich beim Dibiphenylenpinakolin wieder. Meiner Meinung nach verläuft die Reduktion in der bereits beim β-Benzpinakolin angedeuteten Weise:



Hanriot und St. Pierre erhielten bei der Reduktion mit Jodwasserstoff denselben bei 234° schmelzenden Kohlenwasserstoff, aber nach ihnen soll er die Zusammensetzung $C_{26}H_{20}$ und die Konstitution

$$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_3 = C : (C_6H_5)_2 !$$

besitzen.

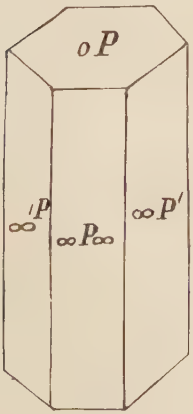
Auch der von ihnen aus der erhitzten Triphenylmethankaliumverbindung mit Benzylchlorid erhaltene Kohlenwasserstoff vom Smp. 139° ist nicht das, wofür sie ihn halten $C_{26}H_{22}$, sondern das unsymmetrische Biphenylenbiphenyläthan

$$C_{26}H_{20}\begin{matrix}(C_6H_4)_2\\ \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C-CH_2-C_6H_5$$

worüber später berichtet werden soll.

Auf den Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ vom Smp. 235° wirkt Brom, in Chlorkohlenstoff gelöst, nicht ein; auch hierdurch unterscheidet er sich vom isomeren Biphenylenbiphenyläthen; ebensowenig wird er durch wässrige Permanganatlösung verändert.

Als aber 0,7 g desselben mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydiert wurden, liess sich mit vieler Mühe durch Krystallisieren aus Aceton ein farbloser bei 167—168° schmelzender Körper isolieren. Es wurde vermutet, dass unreines unverändertes Pinakolin vorliege; da die Menge jedoch zur chemischen Identifizierung nicht hinreichte, wurde solche auf krystallographischem Wege versucht. Nach diesen Messungen, die ich Herrn Prof. Buss verdanke, ist der Körper jedoch nicht identisch mit dem Pinakolin.



Krystallsystem wahrscheinlich **triklin.**

$oP : \infty P\infty = 106^\circ 22'$ (gute Messung)
$\infty P : \infty P =$ ca. $80^\circ 50'$ (schlechte „)
$\infty P\infty : \infty P' = 50^\circ 20'$ (gute „)
$\infty P\infty : \infty' P = 50^\circ 9'$ (mittelmäss. „)

Als mir später grössere Mengen des Kohlenwasserstoffs $C_{26}H_{18}$ zur Verfügung standen, habe ich die Oxydation wiederholt und eine zur Verbrennung genügende Menge an reiner Substanz erhalten. 1,8 g des Kohlenwasserstoffs

mit 75 cc Eisessig zum Sieden erhitzt und nach und nach eine Lösung von 2,5 g Chromsäure in 20 cc Eisessig zugesetzt. Erhalten 0,4 g bei 168—169° schmelzender weisser Krystalle.

Analyse:

0,15635 der bei 122° getr. Substanz gaben 0,4944 CO_2 und 0,0704 H_2O.

Ber. f. $C_{26}H_{18}O_2$:	Gefunden:
% C = 86,15	86,24
% H = 4,98	5,00.

Über die Konstitution dieses Körpers kann noch nichts genaues gesagt werden, im Übrigen vergleiche man das bei dem entsprechenden aus Dibiphenylenpinakolin erhaltene Oxydationsprodukt.

Biltz[1] erwähnt einen Kohlenwasserstoff vom Smp. 233°, den er als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Chloral auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten hat. Aus Äther-Alkohol erhielt er den Körper in feinen seideglänzenden Nadeln, die parallel auslöschen, so dass sie rhombisch zu sein scheinen. Die Analyse ergab ihm C 94,21 und 94,28; H 5,71 und 5,83 %. Bei der Oxydation erhielt er einen aus Alkohol in farblosen Krystallen anschiessenden Körper vom Smp. 166—7°, welcher sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst.

Weder über die Zusammensetzung noch über die Konstitution äussert sich Biltz.

Unzweifelhaft hatte er obigen Kohlenwasserstoff in Händen.

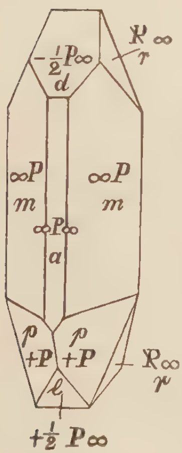
In welcher Weise dieser, wie auch andere, von Biltz in derselben Abhandlung erwähnte Körper bei der Reaktion aus Benzol und Chloral entstanden sind, werde ich besonders zeigen.

[1] Berl. Ber. 1893. S. 1960.

Dibiphenylenpinakolin.

$$(C_6H_4)_2 = C \text{———} C = O$$
$$\quad | \qquad\qquad |$$
$$C_6H_4 \text{———} C_6H_4\,;\ C_{26}H_{16}O.$$

Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Biphenylenketon mit Zinkstaub und Acetylchlorid erhält man neben Dibiphenylenäthen und Dibiphenylenpinakondiacetat als Hauptprodukt das Dibiphenylenpinakolin. Ich habe es auch bereits seit längerer Zeit neben Diphenylenketon bei Oxydation des Dibiphenylenäthens gewonnen. Aus Benzol krystallisiert es in farblosen, bei 258° schmelzenden Tafeln. Besonders schön krystallisiert es aus Aceton. Die krystallographische Messung der aus Aceton erhaltenen Krystalle, die Herr Prof. Buss so liebenswürdig war zu übernehmen, hatte folgendes Resulat:



Krystallsystem: monoklin.

a : b : c = 1,4828 : 1 : 1,9825.

$\beta = 73^{0}\ 33'\ 25''$.

Auftretende Formen a = ∞P∞ (100); d = −½P∞ (102); e = +½P∞ (102); m = ∞P (110); p = +P (11$\bar{1}$); r = P∞ (011).

Ausbildungsweise prismatisch nach der Vertikalaxe.

Das Axenverhältnis wurde berechnet aus den Winkeln:

p : p = (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 73° 42′

p : r = (11$\bar{1}$) : (01$\bar{1}$) = 55° 29′

r : r = (011) : (0$\bar{1}$1) = 33° 54′

Die optische Untersuchung ergab: Ebene der optischen Axen ist die Symmetriebene (∞P∞ [010]); ein Pol tritt senkrecht auf ∞P∞ (100) aus; die erste Mittellinie ist

gegen die Vertikalaxe im stumpfen Winkel β um ca. 50° geneigt, daraus ergäbe sich als Winkel der optischen Axen $2v =$ ca. 80. Dispersion der Axen sehr stark, $\varrho < v$; Charakter der Doppelbrechung negativ.

Analyse:

1. 0,1622 der Subst. gab 0,5383 CO_2 u. 0,0676 H_2O
2. 0,1938 „ „ „ 0,6445 „ „ 0,0818 „

Ber. f. $C_{26}H_{16}O$:	Gefunden:	
% C = 90,67	1. 90,52	2. 90,69
% H = 4,67	4,63	4,68

Da die Trennung des Pinakondiacetates vom Pinakolin nur durch sehr mühsames Krystallisieren gelingt, so empfiehlt es sich, zur Gewinnung des Pinakolins, das im Rohprodukt enthaltene Acetat mit 70% Schwefelsäure in das Pinakolin überzuführen.

40 g Diphenylenketon in 200 g trocknem Äther gelöst, zur 15° warmen, in Wasser von 15° stehenden, Lösung 30 g Zinkstaub und dann 17 cc reines Acetylchlorid in etwa vier Teilen unter häufigem Schütteln zugegeben. Nach einigen Stunden abfiltriert, das Unlösliche mit Benzol im Soxhletschen Apparate extrahiert. Das ätherische Filtrat wurde nochmals mit 10 g Zinkstaub und 10 cc Acetylchlorid behandelt und verfahren wie oben.

Durch Abkühlen der Benzollösungen konnte 10,5 g fast weisses, durch Konzentrieren der Benzolmutterlauge auf etwa 40 cc noch 9,4 g rotgefärbtes Rohprodukt gewonnen werden. Das ätherische Filtrat wird zur Entfernung des Zinkchlorids mit Wasser geschüttelt, bis auf etwa 40 cc abdestilliert und abgekühlt. Die Abscheidung, der gestörten Krystallisation aus Benzol unterworfen, lieferte noch 3,3 g Rohprodukt. Zur Überführung des Acetats wurden 10,7 g des Rohproduktes mit 10 cc Alkohol angerieben, mit 150 cc 70prozentiger Schwefelsäure zwei Stunden lang im Dampfbade erhitzt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Die Entfernung des hartnäckig anhaftenden rotgefärbten Kohlenwasserstoffes gelingt am besten durch Lösen in Benzol (am Rückflusskühler) und schnelles Abkühlen der Lösung. Das Krystallpulver wird mit wenig Benzol gewaschen und wenn nötig diese Behandlung wiederholt.

Oxydation von Dibiphenylenäthen.

1,5 g des Dibiphenylenäthens vom Smp. 187—8 ° mit 100 cc Eisessig erhitzt und zur siedenden Lösung eine solche von 1,5 g Chromsäure in 15 cc Eisessig zutropfen lassen.

Wird die Flüssigkeit dann mit 200 cc heissem Wasser verdünnt, die krystallinische Abscheidung heiss abfiltriert und mit 50 % Alkohol gewaschen, so erhält man etwa 0,5 g Rohprodukt = a; Filtrat = b.

Das Rohprodukt a in 5 cc heissem Benzol gelöst, abgekühlt, die abgeschiedenen, fast weissen Kryställchen aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert; auf diese Art wurden 0,2 g Krystalle vom Smp. 256,5—8 ° und aus der Mutterlauge noch 0,2 g bräunlicher Krystalle vom Smp. 253—5 ° erhalten. Obiges Filtrat b gab (Ausschütteln mit Äther u. s. w.) 0,9 g rohes Diphenylenketon, das mit Phenylhydrazin 0,9 g reines Hydrazon vom Smp. 149 bis 151 ° gab. Die Ausbeute betrug mithin an Diphenylenketon 60 %, an Pinakolin 27 % vom Äthen.

Gräbe und Manz[1] haben in letzter Zeit gleichfalls Tetraphenylenäthen oxydiert; nach ihnen bildet sich neben Biphenylenketon ein bei 250—252 ° schmelzender Körper, dem sie die Formel $C_{39}H_{26}O_2$ zuzuschreiben geneigt sind. Es dürfte hier unreines Pinakolin vorliegen.

Offenbar dasselbe Pinakolin, das ich aus Biphenylenketon und aus Dibiphenylenäthen dargestellt habe, bildet sich nach Gräbe und Stindt[2] wenn Dibiphenylen-

[1] Annalen 290. 238.

[2] Annalen 291. 1.

äthenbromid mit Wasser auf 150° erhitzt wird. Da diesem Dibromid zweifellos die Formel $(C_6H_4)_2C\,Br - C\,Br(C_6H_4)_2$ zukommt, so erscheint die von Gräbe und Stindt für das Oxyd aufgestellte Formel

$$(C_6H_4)_2\,C - C\,(C_6H_4)_2$$
$$\diagdown\ \diagup$$
$$O$$

sehr einleuchtend.

Die folgenden Beobachtungen sprechen aber meiner Ansicht nach dafür, dass diese Substanz nicht ein α-Pinakolin, nicht ein Dibiphenylenäthylenoxyd ist, sondern, dass sie in die Reihe der β-Pinakoline gehört. Die Formel

$$(C_6H_4)_2 = C \text{———} C = O$$
$$\qquad\qquad\quad |\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad C_6H_4 - C_6H_4$$

lässt die Verbindung als ein Analogon des β-Benzpinakolins und des oben beschriebenen Biphenylenbiphenylpinakolins erscheinen; sie entspricht dem von mir Beobachteten recht gut.

Verhalten des Pinakolins gegen alkoholisches Kali.

Durch alkoholisches Kali wird das Pinakolin nach sehr kurzem Erhitzen in eine Säure $C_{26}H_{18}O_2$ übergeführt, die bei 243—244° schmilzt. Die Reaktion entspricht ganz dem Zerfall des β-Benzpinakolins in Triphenylmethan und Benzoesäure; nur ist in diesem Falle die Spaltung der Phenylengruppen wegen nicht vollständig.

$$(C_6H_5)_2 = C \begin{matrix} H \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} \quad \begin{matrix} OH \\ | \\ C = O \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} \qquad (C_6H_4)_2 = C \begin{matrix} H \\ | \\ C_6H_4 - C_6H_4 \end{matrix} \quad \begin{matrix} OH \\ | \\ C = O \end{matrix}$$

3 g feingepulvertes Pinakolin mit einer Lösung von 4 g KOH in 25 cc H_2O und 30 cc Alkohol kurze Zeit zum Sieden erhitzt — es scheint alles in das Kalisalz der Säure verwandelt — mit etwa 100 cc Wasser verdünnt; durch die aus der noch warmen Flüssigkeit ausgeschiedenen

Nädelchen war die Flüssigkeit breiartig. Nach dem Absaugen wurden die erhaltenen Kryställchen in einer Mischung von Alkohol und Wasser gelöst und in etwa 400 cc mit Salzsäure angesäuertem Wasser eingerührt; der sich abscheidende pulverige Niederschlag wurde nach einiger Zeit abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet. Erhalten 2,6 g weisser bei 234—240 ° schmelzender Säure. Durch Umkrystallisieren lässt sich die Säure nicht gut reinigen; am besten gelingt die Reindarstellung durch Lösen der Säure in Benzol unter Zusatz von Alkohol und Schütteln dieser Lösung mit Wasser.

Man erhält die Säure als weisses krystallinisches Pulver vom Smp. 243—4 °.

Aus Alkohol krystallisiert die Säure teils in durchsichtigen, teils in undurchsichtigen Nadeln, die sich nicht durch den Schmelzpunkt, wohl aber durch Gehalt an Krystallalkohol unterscheiden. Die durchsichtigen alkoholhaltigen Krystalle verwittern erst über 100 ° vollständig.

Analyse:

0,15847 der bei 135 ° getr. Subst. gab 0,5001 CO_2 und 0,0716 H_2O.

Ber. f. $C_{26}H_{18}O_2$:	Gefunden:
% C 86,15	86,07
% H 4,98	5,02

Äquivalent: 0,4976 der bei 135 ° getrockneten Säure in Benzol-Alkohol unter schwachem Erwärmen gelöst, braucht 7,64 cc KOH lösung (Titer = 0,1895 Normal), folglich 1,372 cc NKOH; daraus berechnet sich die Äquivalenz der Säure zu 362,7, während $C_{26}H_{18}O_2$ 362,2 fordert.

Erhitzen der Säure $C_{26}H_{28}O_2$.

Bis 340 ° erhitzt, spaltet die Säure nur wenig Kohlensäure ab, sie geht vielmehr unter Wasserverlust grösstenteils wieder in das Pinakolin über. Eine Kohlensäureabspaltung konnte auch durch alkoholisches Kali bei 200°

nicht erreicht werden, wohl aber durch Erhitzen des Silbersalzes auf 230—250°; wodurch ich den Nachweis einer Carboxylgruppe für erbracht halte.

0,463 g der Säure im Metallbade erhitzt und zu gleicher Zeit ein Luftstrom übergeleitet; nachdem bei etwa 240° Schmelzen eingetreten, beginnt erst bei etwa 340° eine schwache Gasentwicklung und wird das vorgelegte Barytwasser getrübt, während gleichzeitig Wasser destillirt und eine geringe Menge eines Sublimat bemerkt wird. Nachdem die Temperatur etwa ¼ Stunde lang auf 330° gehalten, wurde der Versuch unterbrochen. Aus dem Barytwasser hatte sich nur eine sehr geringe Menge eines Niederschlags abgesetzt; der Verlust der Substanz hatte im Ganzen 9,4 % betragen. Der Rückstand enthält nur noch wenig Säure, denn die Lösung in Benzol-Alkohol wird schon durch 0,1 cc Normal KOH alkalisch. Aus der Benzolalkohollösung konnte 0,25 g Pinakolin vom Smp. 256—7° isolirt werden.

Silbersalz der Säure.

2 g Säure in verdünntem Alkohol gelöst, nach Zusatz von Phenolphtalein mit alkohol. Kali eben neutralisirt und die erhitzte Lösung mit einer heissen Lösung von 1,5 g Silbernitrat in etwa 300 cc Wasser gemischt. Der sich leicht absetzende pulverige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen, im Vakuum getrocknet: erhalten 2,6 g weisses Silbersalz. 0,3045 des bei 75° im Vakuum getrockneten Salzes (verlor dabei 0,3 %) gab 0,06854 Ag = 22,6 % Ag statt des berechneten 23,01 %.

Wird dieses Silbersalz im Metallbade erhitzt, so schmilzt es unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei etwa 230°. Vorgelegtes Barytwasser wird sehr stark getrübt; der im Barytwasser entstandene Niederschlag löst sich in Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung auf.

Oxydation der Säure.

In alkalischer Lösung wird die Säure leicht zu einer bei 177—179° unter schwacher Gasentwicklung schmelzenden Oxysäure $C_{26}H_{18}O_3$ oxydirt; jedoch spaltet diese Säure so leicht Wasser ab, dass man zu gleicher Zeit das entsprechende Lakton $C_{26}H_{16}O_2$ erhält.

2 g der Säure, mit wenig Natronlauge gelöst, mit Wasser zu etwa 300 cc verdünnt, mit einer Lösung von 2 g Kaliumpermanganat 12 Stunden im Dampfbade erhitzt, dann mit Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das sich abscheidende hellgefärbte Rohprodukt abfiltrirt mit Wasser gewaschen. Wird dieses Oxydationsprodukt dann mit Benzol-Alkohol aufgenommen und diese Lösung mit Wasser geschüttelt, so scheidet sich die Oxysäure (0,9 g) in hübschen Kryställchen ab. Die Benzollösung giebt beim Verdunsten, nachdem man vorher geringe Säuremengen durch Schütteln mit Kalilauge entfernt hat, das Lakton, welches man aus wenig Benzol-Alkohol krystallisirt (0,3 g).

Die Oxysäure $C_{26}H_{18}O_3$,

nochmals aus Benzol-Alkohol-Wasser gereinigt, wurde in etwa 1 mm dicken Kryställchen erhalten. Der Smp. dieser Substanz, wie gewöhnlich bestimmt, wurde zu 203 bis 205° gefunden[1]; wurde die Substanz bei 170° ins Bad gebracht, so trat unter starker Gasentwickelung sofortiges Schmelzen ein, demnach scheint Krystallbenzol vorhanden zu sein. Durch Lösen der Säure in warmem Äther und Zusatz von Petroläther wurden hübsche kleine Kryställchen erhalten, die bei 75° im Vakuum getrocknet wurden. Der Smp. dieser Substanz ergab sich zu 177—179° unter schwacher Gasentwicklung; wird die Substanz in das 150° heisse Bad gebracht, so wird derselbe Smp. beobachtet.

Äquivalent: 0,1600 der bei 75° im Vakuum getrockneten Säure (Verlust = 10,46 %) in 10 cc Alkohol gelöst, mit Phenolphtalein versetzt, braucht 2,24 cc KOH-

[1] Vielleicht entsteht hierbei unter Wasserabspaltung das Lakton.

lösung vom Titer 0,1895 Normal, entsprechend 0,425 cc Normalkali; daraus ergiebt sich das Äquivalent zu 376,5; berechnet $C_{26}H_{18}O_3 = 377$.

Analyse: 0,13462 der bei 75° im Vakuum getrockneten Substanz (Verlust = 10,42 %) gab 0,4085 CO_2 und 0,0592 H_2O.

Ber. f. $C_{26}H_{18}O_3$:	Gefunden:
% C = 82,53	82,76
% H = 4,78	4,89

Da in der Säure $C_{26}H_{18}O_2$ ein tertiäres Wasserstoffatom vorhanden ist, so dürfte gerade an dieser Stelle das Sauerstoffatom eingetreten sein: in der leichten Laktonbildung findet diese Ansicht ihre Bestätigung.

$$\begin{array}{l} (C_6H_4)_2:CH \quad OH-C=O \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad C_6H_4-C_6H_4 \end{array} \quad \underline{+O} \quad =$$

Säure $C_{26}H_{18}O_2$.

$$\begin{array}{l} (C_6H_4)_2:C-OH \quad OH-C=O \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad C_6H_4\text{———————}C_6H_4 \end{array} \quad \underline{-H_2O}$$

Oxysäure.

$$\begin{array}{l} (C_6H_4)_2:C-O-C=O \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad C_6H_4-C_6H_4 \end{array}$$

Lakton.

Das Lakton $C_{26}H_{16}O_2$.

Analyse: 0,16598 der bei 120° getrockneten Substanz (kein Verlust) gab 0,5239 CO_2 und 0,0675 H_2O.

Ber. f. $C_{26}H_{16}O_2$:	Gefunden:
% C 86,64	86,54
% H 4,46	4,54

Die mit Phenolphtalein versetzte alkoholische Lösung wird durch den ersten Tropfen KOHlösung gerötet — Abwesenheit von Säure — wird dieselbe jedoch mit einem

Überschuss von alkoholischer Kalilösung erhitzt, so erhält man nach dem Ansäuern leicht die oben erwähnte Oxysäure.

Das Lakton schmilzt unscharf bei 213—219 °.

Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}(C_6H_4)_2$: C——CH / C_6H_3—C_6H_4

Gegen Jodwasserstoff verhält sich das Dibiphenylenpinakolin ähnlich wie das Biphenylenbiphenylpinakolin; bei nicht zu heftiger Einwirkung beschränkt sich die Reduktion auf Wegnehme von Sauerstoff, wodurch ein mit dem Dibiphenylenäthen isomerer Kohlenwasserstoff entsteht.

3 g Pinakolin mit 10 cc Eisessig und 10 cc rauchender Jodwasserstoffsäure 5 Stunden auf 185—190 ° erhitzt, das Produkt mit wässriger schwefliger Säure und Alkohol gewaschen, aus Benzol-Alkohol krystallisiert. Es wurden lange weisse Nadeln vom Smp. 210—214 ° erhalten (2,1 g). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol ändert sich der Smp. 214—5 ° der Substanz (1,9 g) nicht mehr. Ein zweiter Versuch hatte dasselbe Resultat.

Analyse:

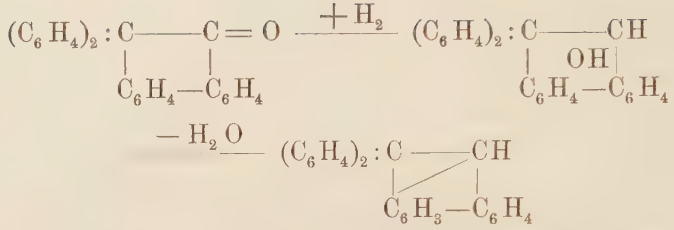
0,17191 der bei 98 ° getrockneten Substanz gab 0,5993 CO_2 und 0,0762 H_2O.

Ber. f. $C_{26}H_{16}$:	Gefunden:
% C = 95,11	95,09
% H = 4,89	4,91

Brom wirkt auf den in Chlorkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff nicht ein.

Nach dem beim β-Benzpinakolin und Biphenylenbiphenylpinakolin Dargelegten ist die wahrscheinlichste Formel für diesen Kohlenwasserstoff die oben angegebene.

Seine Entstehung hat man sich in folgender Weise zu denken:



Bei der Oxydation des in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure erhält man quantitativ den

Körper $C_{26}H_{16}O_2$,

der aus Benzol-Alkohol in farblosen bei 269° schmelzenden Krystallen anschiesst.

2 g des Kohlenwasserstoffs $C_{26}H_{16}$ in 100 cc Eisessig, der über Chromsäure destillirt war, gelöst und langsam eine Auflösung von 2 g Chromsäure in 20 cc Eisessig zutropfen lassen. Alle Chromsäure wurde reduziert, die noch heisse Flüssigkeit mit Wasser versetzt, von der krystallinischen Fällung abfiltriert und letztere nach dem Waschen mit 50% Alkohol getrocknet. Erhalten 1,95 g Rohprodukt vom Smp. 256—260°. Die durch Krystallisation aus Benzol-Alkohol gereinigte Substanz schmolz bei 269° ohne Gasentwickelung (bei 210° ins Bad gebracht).

Analyse:

0,15035 der bei 120° getrockneten Substanz gab 0,4782 CO_2 und 0,0615 H_2O.

Ber. f. $C_{26}H_{16}O_2$:	Gefunden:
% C 86,64	86,72
% H 4,46	4,53

Der Körper ist ein Analogon des aus dem Biphenylenbiphenylpinakolin gewonnenen Körpers $C_{26}H_{18}O_2$ vom Smp. 169°.

Zur Ergründung der Konstitution des mit obigem Lakton isomeren Körpers wurden verschiedene Versuche ausgeführt. Es frug sich zuerst, ob sich der Körper nicht

durch direkte Oxydation das Pinakolins gewinnen liess. Als 2 g Pinakolin (Smp. 258°) in Eisessig gelöst, mit 2 g Chromsäure siedend heiss oxydiert wurde, konnte neben wenig Schmieren, 1,1 g unverändertes Pinakolin wiedergewonnen werden; der gesuchte Körper war nicht entstanden. Wurde obiges Oxydationsprodukt $C_{26}H_{16}O_2$ (0,6 g) mit Phenylhydrazin (1,5 g) zwanzig Minuten auf 170—185° erhitzt, so konnte dasselbe grösstenteils (0,4 g) wiedergewonnen werden (Smp. des Körpers 266—7°). Durch siedende Jodwasserstoffsäure wird er nicht reduziert; 0,4 g mit 30 cc Eisessig und 4 cc 54% Jodwasserstoffsäure ½ Stunde zum Sieden erhitzt, Jod wurde nicht abgespalten; es konnte 0,35 g vom Smp. 267—8° zurückgewonnen werden.

Weder bei der Behandlung mit Benzoylchlorid noch mit alkolischem Kali wurde er verändert. 0,35 g mit 2 g Benzoylchlorid auf 190° erhitzt; es tritt Lösung, aber keine Gasentwicklung ein. Nachdem das Benzoylchlorid im Vakuum abstelliert, wurde der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und die erhaltenen Krystalle mit Alkohol gewaschen. Der Smp. 267—9° zeigt, dass auch hier wieder unveränderte Substanz (0,32 g) vorlag.

Als 0,6 g des Körpers, in Benzol gelöst, 2 Stunden lang mit alkoholischer Kalilösung zum Sieden erhitzt wurden, liessen sich 0,4 g weisser bei 268—9° schmelzender Krystalle gewinnen.

Das indifferente Verhalten des Oxydationsproduktes gegen Reagenzien erlaubt es nicht, Schlüsse über die Konstitution zu ziehen.

Das

Dibiphenylenpinakondiacetat $C_{30}H_{22}O_4$,

welches bei der Reduktion des Biphenylenketon mit Zinkstaub und Acetylchlorid als Nebenprodukt gewonnen wurde, krystallisiert aus Benzol-Alkohol in farblosen, zu Rosetten

vereinigten Blättchen, die bei etwa 270° unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse:

1. 0,15712 g Substanz gab 0,4645 CO_2 und 0,0709 H_2O.
2. 0,19218 „ „ „ 0,5677 „ „ 0,0863 „

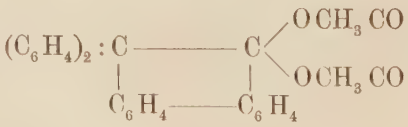
Ber. f. $C_{30}H_{22}C_4$:	Gefunden:	
% C 80,70	1. 80,64	2. 80,58
% H 4,95	5,01	4,99

Während durch Erhitzen mit 70 % Schwefelsäure auf etwa 100° unter Abspaltung von Essigsäure das Pinakolin entsteht, wird das Acetat beim Verseifen mit alkoholischem Kali in Fluorenketon und Fluorenalkohol gespalten.

0,6 g des Diacetats mit alkoholischem Kali ¼ Stunde zum Sieden erhitzt, die mit Wasser verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt; der Rückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdampf destilliert. Destillat a, Rückstand b. Das Destillat a mit Äther ausgeschüttelt; der Äther verdampft; der Rückstand in Eisessig gelöst, mit Phenylhydrazin erhitzt, es wurden 0,2 g gelben bei 150—151° schmelzenden Biphenylenketonphenylhydrazons gewonnen.

Die rückständige, nach dem Erkalten mit weissen filzigen Nädelchen durchsetzte Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt; der Rückstand der Ätherlösung, mit wenig Äther-Petroläther aufgenommen, gab 0,15 g bei 154—5° schmelzender sechsseitiger Täfelchen. Dieselben färben sich beim Übergiessen mit konz. Schwefelsäure tief indigoblau; sie bestehen mithin aus Fluorenalkohol.

Diese Spaltung des Diacetats in Fluorenketon und Fluorenalkohol zeigt, dass es symmetrisch konstituiert — also nicht etwa



ist und dass das Pinakolin anders konstituirt sein muss, weil es dieselbe Spaltung nicht erfährt.

Gräbe und Stindt haben das Acetat aus dem Dibiphenylenäthenbromid in nicht guter Ausbeute erhalten. Nach ihnen schmilzt es bei 230°. Ich fand, dass der Schmelzpunkt durch die Art des Erhitzens sehr beeinflusst und schon durch geringe Beimengungen stark heruntergedrückt wird.

c. Biphenylenbiphenyläthen und Dibiphenylenäthen.

Biphenylbiphenylenäthen.

Wie in der Abhandlung „Über die Einwirkung konz. Schwefelsäure auf Benzilsäure" erwähnt wurde, krystallisiert das Biphenylenbiphenyläthen aus Benzol in benzolhaltigen, schnell verwitternden Nadeln, die bei 226° sehmelzen.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde durch die Erhöhung des Siedepunkts einer Benzollösung zu 358 bestimmt; berechnet $C_{26}H_{18}$ — 330. Für 2,12 % Lösung 0,158° Siedepunktserhöhung.

Die Lösungen des Kohlenwasserstoffs besitzen eine intensiv citronengelbe Farbe, während die Krystalle farblos oder nur in dickeren Schichten gelblich gefärbt sind. Da das Dibiphenylenäthen rot, das Dibiphenyläthen dagegen farblos ist, so war von vornherein ein gelbgefärbtes Zwischenglied zu erwarten. Nun hat neuerdings V. Kaufmann aus Benzophenonchlorid und Fluoren das Biphenylenbiphenyläthen synthetisch dargestellt[1]. Er macht besonders darauf aufmerksam, dass dieser Kohlenwasserstoff farblos sei und knüpft daran Betrachtungen über die Ursache des Gefärbtseins von Dibiphenylenäthen u. s. w. Da er die höchst auffällige Färbung der Lösungen nicht erwähnt, so

[1] Berl. Ber. 29. 73.

musste ich annehmen, dass die beiden Kohlenwasserstoffe entweder verschieden oder der meinige färbende Verunreinigungen enthalte. Ich habe zum Vergleich den Kohlenwasserstoff aus Benzophenonchlorid und Fluoren dargestellt und ihn mit dem meinigen (aus Biphenylbiphenylenpropionsäure) völlig identisch gefunden. Die Gleichheit der Kohlenwasserstoffe ergiebt sich aus den Schmelzpunkten (korr. 229,5), aus der Art zu krystallisieren, aus der Farbe, der Form und den Schmelzpunkten ihrer Pikrate (197—8°); ferner daraus, dass sie bei der Reduktion dasselbe Äthan liefern und endlich, dass beide bei der Oxydation dasselbe Biphenylenbiphenylpinakolin vom Smp. 172° liefern.

Nachdem nun die Identität der nach beiden Methoden dargestellten Kohlenwasserstoffe festgestellt, blieb noch die Frage offen, ob dem Körper auch im Zustande grösster Reinheit die Gelbfärbung seiner Lösung eigenthümlich sei. Zwar hat Kaufmann, einer brieflichen Mittheilung zufolge, die Farbe der Lösungen auch wahrgenommen, sie aber geringen Verunreinigungen zugeschrieben. Dies zu entscheiden hat mich veranlasst, der Frage nochmals näher zu treten.

Stellt man nach Kaufmann aus Benzophenonchlorid und Fluoren durch Erhitzen das gesuchte Äthen dar, so resultiert ein braunschwarzer Rückstand; versucht man durch Lösungsmittel (Benzol) den Kohlenwasserstoff von den anhaftenden Schmieren zu trennen, so sieht man bald ein, dass dies nur durch grosse Mühe gelingen kann.

Ich schlug deshalb einen andern Weg ein. Destilliert man nämlich das Reaktionsprodukt im Vakuum, so erhält man ein nur noch rötlich gelb gefärbtes Destillat, welches sich durch Krystallisieren leicht weiter reinigen lässt. Der auf diese Weise dargestellte Kohlenwasserstoff, der beim weiteren Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte, wurde zu folgenden Versuchen verwandt.

Der Kohlenwasserstoff wurde, in Eisessiglösung fraktioniert, oxydiert; der übrig bleibende besass unvermindert die Eigenschaft, sich mit gelber Farbe zu lösen.

Ich habe versucht, das Bromid darzustellen, um daraus durch Natrium das Äthen wieder abzuscheiden; jedoch wirkt das Brom auch substituierend, so dass mir die Darstellung einheitlicher gebromter Abkömmlinge nicht gelungen ist.

Ich habe nun durch fraktionierte Krystallisation der Pikrate und darauf folgende Abscheidung des Kohlenwasserstoffs eine gewisse Menge davon in drei Teile zerlegt.

Ihre Lösungen zeigten kolorimetrisch gleich starke Färbung; eine 1 %:Benzollösung besitzt etwa die Färbung einer 0,075 % wässerigen Lösung von Kaliumchromat.

Hiernach muss man wohl annehmen, dass der Kohlenwasserstoff selbst in reinster Form intensiv gelb gefärbte Lösungen giebt und auch in dieser Beziehung das Mittelglied zwischen dem farblosen Dibiphenyläthen und dem roten

Dibiphenylenäthen

ist. Diesen Kohlenwasserstoff erhielt ich bei der Reduktion von Biphenylenketon mit Zinkstaub und Acetylchlorid als Nebenprodukt (siehe auch Dibiphenylenpinakolin). Der nur durch Umkrystallisieren gereinigte Kohlenwasserstoff hielt jedoch hartnäckig geringe Mengen von Pinakolin zurück, was sich auch in den analytischen Zahlen ausdrückte.

Analyse:

1. 0,14892 g gab 0,5158 CO_2 und 0,0669 H_2O
2. 0,16451 „ „ 0,5712 „ „ 0,0733 „

Ber. f. $C_{26}H_{16}$:	Gefunden:	
% C 95,11	1. 94,56	2. 94,79
% H 4,89	4,99	4,94

Ich konnte ihn hiervon sehr leicht durch alkoholisches Kali befreien, wodurch das Pinakolin, wie ich gezeigt habe, in eine Säure übergeführt wird. Das reine Dibiphenylenäthen lässt sich im Vakuum unzersetzt destillieren; aus Benzol resp. Benzol-Alkohol erhält man es in prächtig granatroten Nadeln oder kompakten Krystallen vom Smp. 189—190° (unkorr.). Dieser Kohlenwasserstoff scheint fast ganz rein zu sein.

Analyse:

0,15212 g des bei 120° getrockneten Körpers (kein Verlust) gab 0,5295 CO_2 und 0,0671 H_2O.

Ber. f. $C_{26}H_{16}$	Gefunden:
% C 95,11	94,94
% H 4,89	4,90
	99,84

d. Biphenylenbiphenyläthan, unsym.

$$(C_6H_4)_2 \diagdown\!\!\diagup C - CH_2 - C_6H_5;\ C_{26}H_{20}.$$
$$C_6H_5 \diagup\!\!\diagdown$$

Während das bei 217° schmelzende symmetrische Äthan $(C_6H_4)_2CH - CH(C_2H_5)_2$ aus dem entsprechenden Äthen durch Reduktion mit Jodwasserstoff leicht gewonnen werden kann, gelangt man zum unsym. Äthan auf folgende Weise.

Führt man das aus Triphenylmethan und Kalium gewonnene Triphenylmethankalium durch stärkeres Erhitzen in Biphenylenphenylmethankalium über, so lässt sich durch Einwirkung von siedendem Benzylchlorid das eben besprochene Äthan leicht erhalten.

$$(C_6H_4)_2 \diagdown\!\!\diagup C\,Ka + Cl\,CH_2 - C_6H_5 \longrightarrow$$
$$(C_6H_5) \diagup\!\!\diagdown$$

$$(C_6H_4)_2 \diagdown\!\!\diagup C - CH_2 - C_6H_5 + Ka\,Cl.$$
$$(C_6H_5) \diagup\!\!\diagdown$$

Hanriot und St. Pierre, von denen dieser Körper zuerst dargestellt wurde, hielten ihn irrtümlich für $C_{26}H_{22}$. (Analyse gab ihnen C 93,33
H 6,30
99,63)

Sie glauben, dass er die Konstitution $(C_6H_5)_2 = CH - C_6H_4 - CH_2 - C_6H_5$ besitzt.

Aus Aceton erhielt ich das Äthan in hübschen sechsseitigen Tafeln vom Smp. 139°.

Analyse:

1. 0,1600 der getrockneten Substanz gab 0,5517 CO_2 und 0,0877 H_2O.

2. 0,16384 der getrockneten Substanz gab 0,5646 CO_2 und 0,0895 H_2O.

Ber. f. $C_{26}H_{20}$:	Gefunden:	
% C 93,96	1. 94,04	2. 93,98
% H 6,04	6,08	6,06
	100,12	100,04

Bei der Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure wurde der Kohlenwasserstoff wiedergewonnen; 0,14636 der getrockneten Substanz gab 0,5038 CO_2 und 0,0804 H_2O, entsprechend 93,88 % C und 6,07 % H.

Über einen Körper

e. $C_{26}H_{18}O$,

Reduktionsprodukt des Biphenylenketons.

Wie schon erwähnt, wird Biphenylenketon durch Zinkstaub und Acetylchlorid zum Pinakolin reduziert.

Andere Reduktionsmittel — Natriumamalgam oder Zinkstaub und Eisessig — führen zum Fluoren und

Fluorenalkohol. Der letztere lässt sich am besten durch Essigäther als Lösungsmittel vom Fluoren trennen; man erhält ihn so in schönen kompakten Krystallen.

Wird Biphenylenketon in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure reduziert, so erhält man neben viel Fluorenalkohol eine geringe Menge eines im reinen Zustande bei 229–230° schmelzenden Körpers. Der in Alkohol und sogar in Benzol schwerlösliche Körper gab bei der Analyse Zahlen, die genau auf $C_{26}H_{18}O$ stimmen.

Analyse: 0,10666 g gab 0,3523 CO_2 und 0,0504 H_2O.

Ber. f. $C_{26}H_{18}O$:	Gefunden:
% C 90,17	90,08
% H 5,22	5,24

Ob hier nun der sogenannte Fluorenäther $(C_6H_4)_2 = CH \cdot O - CH(C_6H_4)_2$ oder der Alkohol $(C_6H_4)_2 C(OH) - CH(C_6H_4)_2$ vorliegt, habe ich wegen der kleinen Menge, die mir zur Verfügung stand, nicht entscheiden können.

f. Das Triphenylpinakolin

und Bemerkungen über den Verlauf der Reaktion zwischen Benzol und Chloral bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Alph. Combes[1] erhielt bei der Einwirkung von Chloral auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid eine Verbindung eines Moleküls Phenyldichloracetaldehyd mit einem Molekül Salzsäure. Biltz[2] hat bei Wieder-

[1] Compt. rend. 98. 678.
[2] Berl. Ber. 26. 1952.

holung des Versuchs die Angaben von Combes bestätigt gefunden. Die Reaktion wird durch die Gleichung:

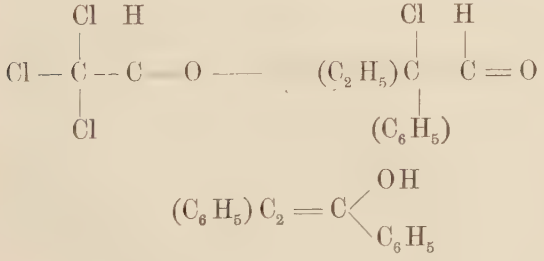
veranschaulicht.

Unter anderen Bedingungen erhielt Biltz

1. Tetraphenyläthan,
2. Diphenyldichloräthylen,
3. Triphenylvinylalkohol,
4. einen Kohlenwasserstoff vom Smp. 233 °.

Da ich die Identität des letzten Kohlenwasserstoffs mit meinem aus Biphenylbiphenylenpinakolin erhaltenen Reduktionsprodukt $C_{26}H_{18}$ nachwies [1], so suchte ich natürlich nach einer annehmbaren Erklärung für seine Entstehung.

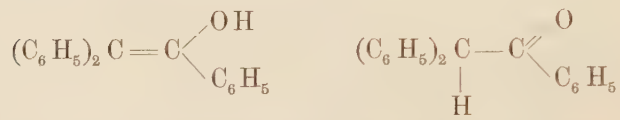
Über die Entstehung der Körper äussert sich Biltz nur beim vermeintlichen Triphenylvinylalkohol; er soll gebildet sein aus Chloral durch Ersatz zweier Chloratome durch Phenyl, Salzsäureabspaltung und Anlagerung eines Benzolmoleküls an die Aldehydgruppe.



[1] Diese Arbeit. S. 86.

Die naheliegende Vermutung, dass hier der Triphenylacetaldehyd vorläge, erwies sich als unwahrscheinlich, da der Körper bei der Oxydation Benzophenon und Benzoesäure gab; es blieben folglich noch die Möglichkeiten:

I. II.



Biltz giebt der ersten Formel den Vorzug und zwar aus den folgenden Gründen:

Mit alkoholischem Kali wird der Körper in Benzoesäure und Biphenylmethan gespalten; dieser leichte Zerfall macht es wahrscheinlich, dass eine Doppelbindung vorliegt.

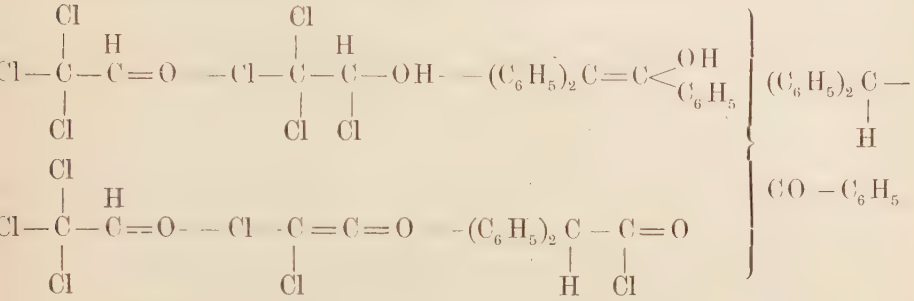
Weitere Reaktionen, die für die Auffassung des Körpers als Triphenylvinylalkohol sprechen, sollen ausgeführt sein und demnächst veröffentlicht werden.

Gegen die Formel II spricht das Fehlen eines Oxins wie auch Hydrazons.

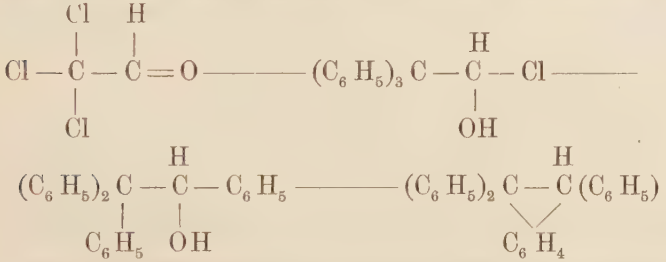
Die Gegenwart einer Hydroxylgruppe konnte allerdings weder mit Benzoylchlorid noch mit Phenylcyanat nachgewiesen werden.

Meiner Ansicht nach ist jedoch die Formel II vorzuziehen; der Körper ist das β-Triphenylpinakolin $(C_6H_5)_2CH-CO-C_6H_5$. Er verhält sich genau so wie die bis jetzt bekannten aromatischen β-Pinakoline. Die Spaltung des Körpers in Benzoesäure und Biphenylmetan ist der bei den andern, eine Doppelbindung nicht enthaltenden, Pinakolinen beobachteten völlig analog; aus ihr auf das Vorhandensein einer Doppelbindung zu schliessen, dürfte deshalb verfehlt sein.

Die Entstehung des Pinakolins wird durch vielleicht eine der folgenden Gleichungen veranschaulicht:



Wie schon erwähnt, ist der von Biltz erhaltene bei 233° schmelzende Kohlenwasserstoff identisch mit dem aus Biphenylbiphenylenpinakolin erhaltenen $C_{26}H_{18}$[1]. Ich vermuthe, dass er nach folgender Gleichung entstanden ist:



Die drei Chloratome werden durch Phenyl ersetzt, an die Aldehydgruppe Salzsäure angelagert, das Chloratom ebenfalls durch Phenyl ersetzt; dann spaltet sich aus dem Hydroxyl und einem Wasserstoffatom eines Phenyls Wasser ab und durch den Einfluss des Aluminiumchlorids wird eine Biphenylgruppe in eine Biphenylengruppe verwandelt. Die Bildung dieser Biphenylengruppe ist nicht abnorm, da nach Biltz[2] bei der Darstellung des Triphenylmethans aus Benzol, Chloroform und Aluminiumchlorid bei zu langer Einwirkung das Biphenylenphenylmetan entsteht.

[1] Über die Konstitution der Pinakoline. S. 86.

[2] Berl. Ber. 26. 1960.

Endergebnis.

A. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzilsäure entstehen unter Kohlenoxyd- und Wasserabspaltung:

I. Säure $C_{40}H_{30}O_4$; ihre Konstitution ist noch nicht sicher ermittelt; das Kali und Silbersalz sowie der Methylester der Säure wurden dargestellt und analysiert.

Die Säure gab:

α) bei der Reduktion mit Jodwasserstoff

1. Säure $C_{40}H_{30}O_2$ vom Smp. 241—3°, die beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung den Kohlenwasserstoff $C_{39}H_{30}$ vom Smp. 205° liefert.
2. Bei stärkerer Reduktion entsteht Biphenylenessigsäure und Biphenylmethan.

β) Bei der Oxydation das in gelben Krystallen anschiessende Trioxyd $C_{39}H_{28}O_3$ vom Smp. 205°. Daraus wird durch Reduktion nach und nach gewonnen:

1. das in gelben Nadeln kryst. Monoxyd $C_{39}H_{28}O$ vom Smp. 203°.
2. zwei isomere Körper, vermutlich Alkohole $C_{39}H_{30}O$, in farblosen Krystallen vom Smp. 187 und 226°,
3. der Kohlenwasserstoff $C_{39}H_{30}$ vom Smp. 205°,

4. Biphenyl und Biphenylenmethan (erst bei starker Reduktion).

γ) durch Abspalten von Kohlensäure einen Körper vom Smp. 221° $C_{39}H_{30}O_2$ in farblosen Krystallen. Durch Oxydation erhält man aus ihm das Trioxyd $C_{39}H_{28}O_3$, während die Reduktion zum Kohlenwasserstoff $C_{39}H_{30}$ führt.

II. Biphenylbiphenylenbernsteinsäureanhydrid $C_{28}H_{18}O_3$ vom Smp. 258°. Aus Benzol wie aus Aceton erhält man es in hübschen Krystallen. Bei der Verseifung entsteht

1. Biphenylbiphenylenbernsteinsäure, die unter Wasserabspaltung wieder leicht in das Anhydrid und unter Kohlensäureabspaltung in die
2. Biphenylbiphenylenpropionsäure übergeht.

Aus derselben kann man durch Behandeln

α) mit alkoholischem Kali oder Jodwasserstoffsäure das Äthan $(C_6H_4)_2CH-CH(C_6H_5)_2$,

β) mit Permanganat das Äthen $(C_6H_4)_2C=C(C_6H_5)_2$ gewinnen.

III. Säure $C_{27}H_{20}O_3$, amorph wie ihre Salze; das Silbersalz ist in Benzol, Äther und Essigäther löslich. Sie wie ihre Derivate scheinen anthracenartig konstituiert zu sein.

Aus ihr entsteht:

α) durch Reduktion eine Säure $C_{27}H_{20}O_2$, die unter CO_2-Abspaltung beim Erhitzen den Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ vom Smp. 150° liefert,

β) durch Oxydation ein in gelben Blättchen krystall. Körper $C_{26}H_{18}O_2$ vom Smp. 175°; bei der Reduktion liefert er der Reihe nach:

1. das Monoxyd $C_{26}H_{18}O$, in gelben Krystallen vom Smp. 157°,
2. den Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ vom Smp. 150°.
3. Biphenylen und Biphenylmethan.

IV. Eine in Benzol schwerlösliche Säure von der wahrscheinlichen Formel $C_{42}H_{30}O_6$.

Sie enthält noch sämmtliche Carboxylgruppen der Benzilsäure.

Aus ihr entsteht:

1. beim Erhitzen mit alkoholischem Kali der Kohlenwasserstoff $C_{39}H_{30}$ vom Smp. 205°,
2. bei der Oxydation mit Chromsäure das bei 205° schmelzende Trioxyd $C_{39}H_{28}O_3$.

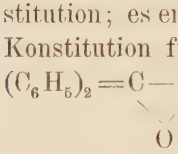
Sie scheint denselben Kern zu enthalten wie Säure I[1].

V. Sulfosäuren, die nicht näher untersucht sind.

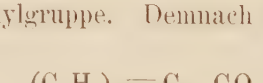
B. 1. Benzhydroläther ist nicht, wie Thörner und Zinke annehmen, isomer mit Benzpinakolin, sondern entspricht der Zusammensetzung $C_{26}H_{22}O$.

2. Das α-Benzpinakolin ist symmetrisch konstituiert. Es besitzt Formel und Molekulargewicht $C_{26}H_{20}O$. Der von Delacre bei der Reduktion mit Natrium entstehende vermeintliche Benzopinakolinalkohol $C_{52}H_{42}O$ vom Smp. 208° ist nichts weiter als Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$.

3. Das β-Benzpinakolin, von derselben Molekulargrösse wie die α-Form, besitzt wie auch alle übrigen aromatischen β-Pinakoline eine unsymmetrische Konstitution; es enthält die Karbonylgruppe. Demnach ist die Konstitution für

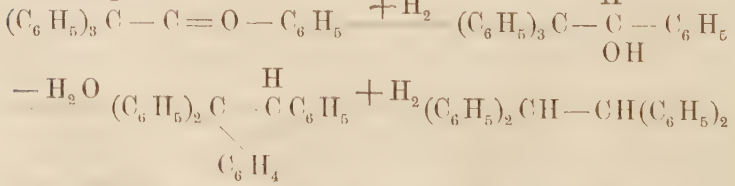


α-Benzpinakolin.



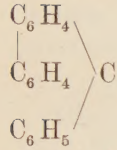
β-Benzpinakolin.

4. Die Reduktion des unsymmetrischen β-Benzpinakolins zum symmetrischen Tetraphenyläthan durch Jodwasserstoffsäure verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung[2]:



[1] In Betreff der vermutlichen Konstitution der Körper A I, III, IV vergleiche man das Seite 56 etc. Gesagte.

[2] Vergleiche auch Anmerk. S. 79.

5. Das Biphenylbiphenylenpinakolin $C_{26}H_{18}O$  vom Smp. 172° krystallisirt aus Aceton in farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen des monoklinen Systems.

Es kann sowohl durch gelinde Oxydation des Biphenylbiphenylenäthens wie auch durch Behandlung des durch Erhitzen von Triphenylmethankalium gewonnenen Biphenylenphenylmethankaliums mit Benzoylchlorid erhalten werden.

Aus ihm entsteht:

a) durch alkoholisches Kali Benzoesäure und Biphenylenphenylmethan

β) bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ vom Smp. 235°. Seine Konstitution ist

$$(C_6H_4)_2 = C - CH;$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$C_6H_4$$

er ist in derselben Weise entstanden, wie bereits beim *β*-Benzpinakolin **B.**, 4 erwähnt wurde.

Bei der Oxydation mit Permanganat gab der Kohlenwasserstoff den bei 169° schmelzenden Körper $C_{26}H_{18}O_2$.

6. Das Dibiphenylenpinakolin $C_{26}H_{16}O$ vom Smp. 258° besitzt die Konstitution:

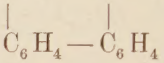
$$(C_6H_4)_2\,C - C = O$$
$$\qquad\quad |\qquad\quad |$$
$$\qquad C_6H_4 - C_6H_4$$

Aus Aceton erhält man es in farblosen monoklinen Krystallen.

Es kann sowohl durch gelinde Oxydation von Dibiphenylenäthen wie auch durch Reduktion von Biphenylenketon mit Zinkstaub und Acetylchlorid gewonnen werden.

Aus ihm entsteht:

α) durch alkoholisches Kali die bei 244° schmelzende Säure $C_{26}H_{18}O_2$ $(C_6H_4)_2\underset{\displaystyle C_6H_4}{\underset{|}{C}}H - \underset{\displaystyle C_6H_4}{\underset{|}{C}}OOH$.



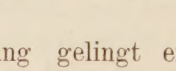
Beim Erhitzen geht diese Säure bei etwa 300° wieder in das ursprüngliche Pinakolin über.

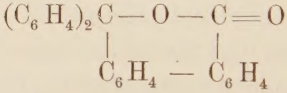
Eine Kohlensäureabspaltung gelingt erst beim Erhitzen des Silbersalzes der Säure.

Mit Permanganat oxydirt, liefert die Säure die Oxysäure $C_{26}H_{18}O_3$ $(C_6H_4)_2\underset{\displaystyle C_6H_4}{\underset{|}{C}}OH - \underset{\displaystyle C_6H_4}{\underset{|}{C}}OOH$

die leicht in das $C_{26}H_{16}O_2$

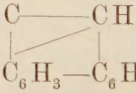
$$(C_6H_4)_2\underset{\displaystyle C_6H_4}{\underset{|}{C}} - O - \underset{\displaystyle C_6H_4}{\underset{|}{C}} = O$$





übergeht.

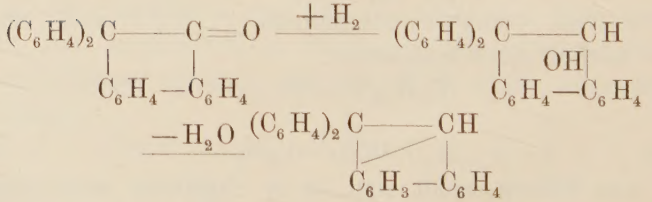
β) durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure der in weissen Nadeln krystallisierende, bei 215° schmelzende Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$ von der Konstitution $(C_6H_4)_2\underset{\displaystyle C_6H_3}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle C_6H_4}{\underset{|}{C}}H$.



Er entsteht in der bereits beim *β*-Benzpinakolin **B**, 4 erwähnten Weise:

$$(C_6H_4)_2\underset{\displaystyle C_6H_4}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle C_6H_4}{\underset{|}{C}} = O \xrightarrow{+H_2} (C_6H_4)_2\underset{\displaystyle C_6H_4}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle C_6H_4}{\underset{|}{C}}H \quad OH$$

$$\xrightarrow{-H_2O} (C_6H_4)_2\underset{\displaystyle C_6H_3}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle C_6H_4}{\underset{|}{C}}H$$



Durch Oxydation liefert der Kohlenwasserstoff den Körper $C_{26}H_{16}O_2$ vom Smp. 269°.

7. Das Dibiphenylenpinakondiacetat $C_{30}H_{22}O_4$ — $(C_6H_4)_2C(CH_3CO_2) - C(CH_3CO_2)(C_6H_4)_2$ schmilzt bei etwa 270°; es wird als Nebenprodukt bei der Reduktion

von Biphenylenketon mit Zinkstaub und Acetylchlorid erhalten.

Während es beim Erhitzen mit 70 % Schwefelsäure das Dibiphenylenpinakolin liefert, wird es durch alkoholisches Kali in Fluorenon und Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2CO$ und $(C_6H_4)_2CHOH$ gespalten.

C. 1. Das Biphenylbiphenylenäthen $C_{26}H_{18}(C_6H_4)_2C = C(C_6H_5)_2$ giebt auch im reinsten Zustande Lösungen von intensiv zitronengelber Farbe.

2. Das in prächtig granatroten Nadeln krystallisierende Dibiphenylenäthen $C_{26}H_{16}(C_6H_4)_2C = C(C_6H_4)_2$ schmilzt im reinsten Zustande bei 189—190° (unkorr.)

D. Das unsymmetrische Biphenylbiphenylenäthan

$$C_{26}H_{20}O \begin{matrix} (C_6H_4)_2 \\ \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> C - CH_6 - C_6H_5$$

wird durch Behandeln des Biphenylenphenylmethankaliums (aus Triphenylmethankalium durch Erhitzen gewonnen) mit Benzylchlorid gewonnen. Aus Aceton erhält man es in sechsseitigen bei 139° schmelzenden Tafeln.

E. Bei der Reduktion von Biphenylenketon mit Zink und Salzsäure wurde neben Fluoren und Fluorenalkohol ein bei 230° schmelzender Körper $C_{26}H_{18}O$ beobachtet, er besitzt wahrscheinlich die Konstitution $(C_6H_4)_2COH - CH(C_6H_4)_2$.

F. Aus Chloral und Benzol entstehen bei der Reaktion mit Aluminiumchlorid das β-Triphenylpinakolin $(C_6H_5)_2CH - CO - C_6H_5$ neben geringen Mengen des bereits *B.*, 5, β erwähnten Kohlenwasserstoffs $C_{26}H_{18}$

$$\begin{matrix} (C_6H_4)_2C - CHC_6H_5 \\ \diagdown\!\diagup \\ C_6H_4. \end{matrix}$$